ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-[illegible], [illegible]-[illegible], BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRÜHL-[illegible], [illegible], GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-[illegible], [illegible], [illegible], HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-[illegible], LE BLANC-[illegible], LE CHATELIER-[illegible], LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, [illegible], L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-[illegible], NILSON-[illegible], NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-[illegible], RAMSAY-London, RAUOLT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-[illegible], SPRING-[illegible], STOCKHARD-London, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-[illegible], WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

117. BAND, 1./2. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

[illegible]

Ausgegeben am [illegible] August [illegible]

Printed in Germany

Inhalt.

Herbert S. Harned, Die Thermodynamik der Lösungen einiger einfacher Elektrolyte. (Mit 11 Figuren im Text) 1

Gulbrand Lunde, Bemerkungen über die Kristallstruktur von Thalliumchlorür und Thalliumbromür 51

Erling Schreiner, Thermodynamik der Chlorhydrozelektroden; die chemische Konstante des Wasserstoffs. (Mit 2 Figuren im Text) 57

S. S. Bhatnagar, Mata Prasad, N. G. Mitra und *D. L. Shrivastava*, Elektrischer Widerstand auf Papier hergestellter dünner Schichten von organischen Flüssigkeiten. (Mit 3 Figuren im Text) 93

Ladislaus Marton, Ultrarote Absorptionsspektra. Experimentelle und theoretische Bestimmung der ultraroten Absorptionsspektra einiger organischer Substanzen. (Mit 10 Figuren im Text) 97

Alexander Gorbatschew, Ein Versuch zur Herleitung der Adsorptionsisothermen . . 129

Ernst Cohen und *H. L. Bredée*, Die fiktiven Lösungswärmen enantiotroper Modifikationen im Umwandlungspunkt 143

H. Ulich, Zusatz zu der Veröffentlichung von H. Ulich: Über die Messung sehr hoher Elektrolytwiderstände mit Hilfe der Kohlrauschschen Methode 156

E. Moles, Über die fundamentalen Atomgewichte. Berichtigung 157

Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der »van't Hoff-Stiftung«, zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie 159

Bücherschau.

J. Czochralski, Moderne Metallkunde 160

Rotierende Öl-Luftpumpe D. R. P.

Pfeiffer

Hochvacuum-Pumpen D. R. P.

Stündl. Saugleistung bis 120 cbm.
Vacua bis 1 1000000 mm Hg.

*

Photometer
Funkeninduktoren
Schmelzviskosimeter D. R. P.

*

Quecksilber-Dampfstrahl-Pumpen

Ganz aus Stahl — D. R. P. angemeldet

Vgl. Techn. Physik, 1932, Heft 12 — Physikalische Zeitschr. pag. 450

ARTHUR PFEIFFER, WETZLAR 14

Die Thermodynamik der Lösungen einiger einfacher Elektrolyte.

Von

Herbert S. Harned.

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 3. 25.)

Vorliegende Abhandlung ist das Resultat einer Reihe von Studien über die Eigenschaften einiger der einfachsten Ionen, wie die der Alkalimetalle, Wasserstoff- und Hydroxylionen, und die Dissoziation des Wassers in Salzlösungen unter Anwendung experimenteller Methoden, die auf exakte thermodynamische Behandlung gegründet sind. Die Kenntnis dieser Ionen besitzt ein sehr grosses Interesse für die Theorie der Lösungen und ist nebenbei von hervorragendem Wert für Physiko- und Biochemiker für die Erklärung der komplizierteren Probleme des Gleichgewichts zwischen Ionen und ionenkatalytischen Reaktionen.

Da die Anwendung des Aktivitätskoeffizienten von G. N. Lewis eine grosse Vereinfachung in der thermodynamischen Behandlung zur Folge hat, ist sie durchgehends, wie das ganze Zeichensystem von Lewis und Randall[1]), verwendet worden. Dies ist nicht geschehen weil ich dachte, ein besonderes System sei vorteilhafter als die anderen, sondern nur wegen der Schwierigkeiten, die ein Systemwechsel inmitten einer komplizierten Untersuchung mit sich bringen würde.

Ehe wir zu den experimentellen Untersuchungen übergehen, wird erst eine generelle thermodynamische Behandlung der Aktivitätskoeffizienten gegeben, da sie für die Berechnung der Messungen grundlegend ist.

I. Allgemeine thermodynamische Theorie.

A. Die Thermodynamik einer galvanischen Kette.

Die thermodynamischen Variabeln sind: die Energie U, Entropie S, maximale Arbeit A, Wärmeinhalt H und freie Energie F. Bei der Behandlung thermodynamischer Aufgaben ist bald die eine bald die

[1]) Thermodynamics, Mc Graw-Hill Book Co., New York 1923.

andere Funktion vorzuziehen, und wir wollen daher, um Verwirrung zu vermeiden, einige dieser Funktionen mit Rücksicht der galvanischen Kette behandeln. Wir beginnen mit der Gleichung:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p \cdot dV}{T}, \tag{1}$$

da sie für unseren Zweck sehr geeignet ist. Die maximale Arbeit des Systems bei dem äusseren Druck p, Volumen V und absoluter Temperatur T ist:

$$dA = p \cdot dV. \tag{2}$$

Die allgemeine Formel einer Zustandsänderung, reversibel oder nicht, wird also:

$$A = U - TS \tag{3}$$

oder noch genereller:

$$dS \geqq 0. \tag{4}$$

Wir wollen jetzt die Reaktion in einer reversiblen Kette, wie z. B. der folgenden, betrachten:

$$H_2\,(1\text{ Atm.}) \mid HCl\,(0{\cdot}1\text{ norm.}) \mid AgCl \mid Ag.$$

Geht der Strom innerhalb der Kette von links nach rechts gemäss der Reaktion:

$$H_2\,(1\text{ Atm.}) + 2\,AgCl = 2\,HCl\,(0{\cdot}1\text{ norm.}) + 2\,Ag,$$

so sagen wir, dass die elektromotorische Kraft $\boldsymbol{E}$ positiv ist. Wird sie nach einer Nullmethode gemessen, so können wir die Kette als reversibel betrachten. Die elektrische Arbeit ist gleich $\boldsymbol{NEF}$, wo $\boldsymbol{F}$ die Ladung eines Grammäquivalents und $\boldsymbol{N}$ ihre Zahl sind. Die totale Arbeit w der Kette ist aber nicht nur die elektrische, sondern auch, wie in unserem Beispiel, die Ausdehnungsarbeit des Systems und wir erhalten also:

$$w = \boldsymbol{NEF} + p \cdot \Delta v. \tag{5}$$

Haben wir eine Funktion

$$F = A + pv \tag{6}$$

wird für eine kleine Änderung von F bei konstantem Druck:

$$\Delta F = \Delta A + p\Delta v, \tag{7}$$

woraus durch Substitution mit (5)

$$-(\Delta F) = \boldsymbol{NEF} + p\Delta v. \tag{8}$$

Aus (6) und (3) ist leicht zu sehen, dass

$$F = U - TS + pv, \tag{9}$$

welche Gleichung die Definition der freien Energie darstellt. F ist die ξ-Funktion von Gibbs. Eine andere sehr wichtige Funktion, die wir behandeln müssen, ist die Definition für den Wärmeinhalt (heat content), die χ-Funktion von Gibbs:

$$H = U + pv. \tag{10}$$

Aus (9) und (10) wird erhalten:

$$F = H - TS. \tag{11}$$

Nach dem ersten Hauptsatz der Wärmetheorie ist die aufgenommene Wärmemenge

$$q = \Delta U + p \cdot \Delta v.$$

Wenn während der Reaktion ein System Wärme aufnimmt, ist die Reaktionswärme als negativ betrachtet. Mit Hilfe der hier gegebenen Definitionen können wir jetzt die Gleichungen von Gibbs und Helmholtz ableiten:

$$A = U + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v \tag{12}$$

$$F = H + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p. \tag{13}$$

Die Variabeln A, F, H und U haben nur einen relativen Wert und werden mit Rücksicht auf den gewählten Zustand gemessen. Für eine Zustandsänderung, die eine bestimmte Variation einer dieser Variabeln verursacht, können wir diese Gleichungen schreiben:

$$\Delta A = \Delta U + T\left[\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T}\right]_v \tag{14}$$

$$\Delta F = \Delta H + T\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_p. \tag{15}$$

Für chemische Zwecke sind von diesen Gleichungen (13) und (15) die wichtigsten, da die meisten Messungen bei chemischen Reaktionen bei konstantem Druck ausgeführt werden. In nachfolgender Diskussion wollen wir nur F und H verwenden, und wenn nichts anderes gesagt wird, werden die Reaktionen als bei konstantem Druck verlaufend gedacht, und wir vernachlässigen daher die Indexzeichen der Differentialquotienten. Um leichtere Handhabung zu erhalten, können wir auch die Gleichungen (13) und (15) in folgender Form schreiben:

$$\frac{\delta\left(\frac{F}{T}\right)}{\delta T} = -\frac{H}{T^2} \tag{16}$$

$$\frac{\delta\left(\frac{\Delta F}{T}\right)}{\delta T} = -\frac{\Delta H}{T^2}. \tag{17}$$

Werden in (15) alle Zeichen gewechselt und $\boldsymbol{NEF}$ gegen $-(\Delta F)$ nach (8) substituiert, so erhalten wir die wohlbekannte Gleichung:

$$(-\Delta H) = \boldsymbol{NEF} - \boldsymbol{NTF}\frac{\delta \boldsymbol{E}}{\delta T}. \tag{18}$$

Durch Differentiation von (9) bei konstantem Druck und Temperatur und Substitution von TdS nach (1) und (4) wird schliesslich:

$$(\delta F)_{p,T} \leqq 0. \tag{19}$$

Diese Gleichung sagt uns, dass alle Zustandsänderungen in einem System bei konstantem Druck und Temperatur immer von einer Abnahme der freien Energie begleitet sind, oder, dass in dem Gleichgewichtszustand die freie Energie konstant bleibt. Es ist leicht, dies wichtige Prinzip zu verstehen durch die Untersuchung der Reaktion einer galvanischen Kette. Wenn die Reaktion spontan vor sich geht in der Richtung des Stroms innerhalb der Kette, muss eine Abnahme der freien Energie eintreten, und darum zeigt das Zeichen der Änderung der freien Energie immer die Richtung der Reaktion an.

Wenn wir Reaktionen untersuchen, wo die Zusammensetzung der Phasen sich ändert, sind die Änderungen von F und H etwas anderer Art. Als Beispiel wollen wir einige Kettenreaktionen, die von Linhart[1]) gemessen sind, nehmen:

$$^1/_2\, H_2\,(1\text{ Atm.}) + AgCl = Ag + HCl\,(0{\cdot}001)$$
$$\boldsymbol{E}_{25} = 0{\cdot}5785\text{ Volt}\,(-\Delta\overline{F})_{298} = 55822\text{ Joule}$$
$$^1/_2\, H_2\,(1\text{ Atm.}) + AgCl = Ag + HCl\,(0{\cdot}0483)$$
$$\boldsymbol{E}_{25} = 0{\cdot}3870\text{ Volt}\,(-\Delta\overline{F})_{298} = 37343\text{ Joule.}$$

Wird die zweite Reaktion von der ersten subtrahiert, so folgt:

$$HCl\,(0{\cdot}0483) \rightarrow HCl\,(0{\cdot}001) \mid \boldsymbol{E}_{25} = 0{\cdot}1915\,\text{Volt} \mid (-\Delta\overline{F})_{298} = 18479\,\text{Joule.}$$

Die letzte Gleichung ist so zu verstehen, dass bei der Überführung eines Mols HCl aus einer Lösung $n = 0{\cdot}0483$ in eine $n = 0{\cdot}001$ die Abnahme der freien Energie 18479 Joule ist. Es ist besonders hervorzuheben, dass $(-\Delta\overline{F})$ als die Differenz zwischen zwei Grössen, die

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1175 (1919).

die Änderungen in der freien Energie darstellen, $\overline{F}_2$, wenn ein Mol zu einer sehr grossen Menge HCl $n = 0.0483$, $\overline{F}_1$, wenn ein Mol zu einer sehr grossen Menge HCl $n = 0.001$ addiert werden. $\overline{F}_2$ und $\overline{F}_1$ sollen als partielle, molare, freie Energie (partial molal free energy) bezeichnet werden. Diese Konstante wächst mit der Konzentration der Lösung.

Wir wollen die Überführung eines Mols von einer Lösung höherer Konzentration zu einer anderen niederen Konzentration derselben Substanz etwas näher betrachten. Der Entnahme dieses Mols aus der konzentrierteren Lösung entspricht eine Änderung der freien Energie gleich $-\overline{F}_2$, und die Addition des Mols zu der verdünnten ändert die freie Energie mit $+\overline{F}_1$. Die totale Änderung der freien Energie bei der Überführung ist gleich der Summe dieser beiden Grössen $(\overline{F}_1 - \overline{F}_2)$ oder $-(\overline{F}_2 - \overline{F}_1)$, was eine Abnahme der freien Energie gleich $\boldsymbol{NEF}$ bedeutet. Auf einem ähnlichen Wege wollen wir eine ganze Klasse von Grössen betrachten, die wir partielle molare Grössen nennen, und die sich wahrscheinlich als sehr wichtig bei der thermodynamischen Behandlung zeigen werden.

B. Partielle molare Grössen.

Der Wert einer thermodynamischen Funktion in einem gegebenen Zustand hinsichtlich eines gewählten Normalzustands ist von den Zustandsgrössen bestimmt. Wenn wir eine Funktion haben:

$$F = f(p, v, T) + F_0,$$

wo F_0 einen beliebigen Normalzustand repräsentiert, gibt es immer eine andere Funktion:

$$f(p, v, T) = 0,$$

die für eine der Variabeln bestimmend ist, und es wird möglich, den Wert der Funktion mittels irgend zweier unabhängigen Variabeln zu ermitteln. Eine thermodynamische Gleichung für eine Phase mit zwei oder mehreren Komponenten wird bestimmt, wenn die Massen der Komponenten und zwei Variabeln bekannt sind:

$$F = f(p, T, m_1, m_2, m_3, \ldots m_c) + F_0,$$

wo $m_1 m_2 \ldots$ die Massen von c Komponenten der Phase sind. Durch partielle Differentiation dieser Gleichung erhalten wir, unter Verwendung von (1) und (9), die für eine Phase oder ein System von Phasen mit konstanter Zusammensetzung gelten:

$$dF = -SdT + v \cdot dp + \frac{\delta F}{\delta m_1} dm_1 + \frac{\delta F}{\delta m_2} dm_2 + \cdots + \frac{\delta F}{\delta m_c} dm_c. \quad (20a)$$

Nach dem Vorgang von Gibbs[1]) ist:

$$\mu_1 = \frac{\delta F}{\delta m_1}, \quad \mu_2 = \frac{\delta F}{\delta m_2}, \quad \cdots \quad \mu_c = \frac{\delta F}{\delta m_c}.$$

Bei konstanter Temperatur und Druck wird also:

$$\delta F = \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \cdots + \mu_c dm_c. \tag{20}$$

Wir können unmittelbar aus (20) ein wichtiges Resultat ableiten. In einem System von mehreren Komponenten mit P Phasen, werden die μ-Werte der c-Komponente folgendermassen repräsentiert:

Erste Komponente . . . $\mu_1, \ \mu_1^1, \ \mu_1^2, \ \ldots \ \mu_1^P$.
Zweite Komponente . . $\mu_2, \ \mu_2^1, \ \mu_2^2, \ \ldots \ \mu_2^P$.
c-Komponente. . . . . $\mu_c, \ \mu_c^1, \ \mu_c^2, \ \ldots \ \mu_c^P$.

Im Gleichgewichtszustand bei konstanter Temperatur und Druck gilt dann:

$$\left.\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^1 = \mu_1^2 = \cdots = \mu_1^P \\ \mu_2 &= \mu_2^1 = \mu_2^2 = \cdots = \mu_2^P \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Da $\mu_1, \ \mu_2 \ \ldots \ \mu_c$ von den anwesenden Massen unabhängig sein müssen, ist (20) integrierbar und wir erhalten:

$$F = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \cdots + \mu_c m_c. \tag{22}$$

Durch vollständige Differentiation von (22) und Elimination von δF durch (20) bekommen wir die Gleichung:

$$m_1 \delta\mu_1 + m_2 \delta\mu_2 + \cdots + m_c \delta\mu_c = 0. \tag{23}$$

Für eine Phase mit zwei Komponenten geht (22) durch Division mit $(m_1 + m_2)$ über in:

$$\frac{F}{m_1 + m_2} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot \mu_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot \mu_2.$$

Die Koeffizienten der μ-Werte sind die relativen Gewichtsmengen und sie selbst repräsentieren die partielle spezifische freie Energie der Substanzen. In derselben Weise können wir die molare freie Energie einer Phase definieren:

$$\frac{F}{n_1 + n_2} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \cdot \overline{F}_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cdot \overline{F}_2,$$

wo n_1 und n_2 die Zahl der Mole sind. Auf ähnlichem Wege können wir viele andere Grössen, wie Volumen, Energie, Entropie, Wärmemenge usw. als Funktionen von dem Masse der Körper behandeln,

[1]) Transactions of the Connecticut Academy 1875—1876; Scientific Papers of J. Willard Gibbs, Vol. I, Longmans Co.

vorausgesetzt, dass Temperatur und Druck konstant gehalten werden. Im allgemeinen setzen wir G als gleich irgendeiner Konstante eines Moleküls der Phase, so haben wir drei fundamentale Gleichungen, die mit denen von (20), (22) und (23) korrespondieren:

$$\delta G = \bar{G}_1 \delta N_1 + \bar{G} \delta N_2 + \cdots + \bar{G}_c \delta N_c \tag{24}$$

$$G = \bar{G}_1 N_1 + \bar{G}_2 N_2 + \cdots + \bar{G}_c N_c \tag{25}$$

$$0 = N_1 \delta \bar{G}_1 + N_2 \delta \bar{G}_2 + \cdots + N_c \delta \bar{G}_c . \tag{26}$$

Durch diese Betrachtungen haben wir eine erste Bekanntschaft mit einer Klasse von Grössen, die eine grosse Bedeutung für die Thermodynamik der Lösungen zu bekommen scheint, gemacht. Die Entwicklung dieses Gebiets, seit den Untersuchungen von Gibbs, und besonders die Methoden zur Verwendung dieser Gleichungen für numerische Berechnungen sind in hohem Mass durch die Studien von Lewis[1] und seinen Mitarbeitern gefördert worden.

Die physikalische Bedeutung einer partiellen molaren Grösse kann sehr einfach beleuchtet werden mit Hilfe der Daten von Stearn und Smith[2] für die Verdünnungswärme einer 2·9 mol.[3] $SrCl_2$-Lösung mit verschiedenen Mengen von Wasser. Die Messungen wurden bei 25° C. ausgeführt und sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Wenn das System bei der Verdünnung Wärme entwickelt, ist die Verdünnungswärme positiv und der Wärmeinhalt nimmt ab.

Tabelle 1.

Abnahme von Wärmeinhalt und molarem Wärmeinhalt einer 2·9 mol. Strontiumchloridlösung bei der Verdünnung.

Δn_1	$(-\Delta H)$	$\frac{(-\Delta H)}{\Delta n_1}$
37·2	129·8	3·49
30·0	112·4	3·75
27·7	109·2	3·95
20·0	86·3	4·31
19·5	85·4	4·38
10·0	48·5	4·85

In Fig. 1 sind die Werte von $\frac{(-\Delta H)}{\Delta n_1}$ als Funktion der Anzahl eingeführten Mole Wasser Δn_1. Die Kurve ist eine gerade Linie und

[1] G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamics, Mc Graw-Hill Book Co., New York 1923.

[2] Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 18 (1920).

[3] Alle Konzentrationen werden als Mole in 1000 g Wasser gegeben.

bei Extrapolation bis Null finden wir, dass für $\Delta n = 0$ $\frac{(-\Delta H)}{\Delta n}$ gleich 5·4 wird. Dies ist der Differenzenquotient von H nach n_1, und da er auf die Änderung in dem Wärmeinhalt, die durch eine der Komponenten verursacht wird, während der Menge der anderen konstant bleibt, zurückzuführen ist, ist er gleich $-\frac{\partial H}{\partial n_1}$ oder $-\overline{H}_1$ der partielle molare Wärmeinhalt der Komponente des Wassers. Wir können auch sagen, dass $\overline{H}_1$ gleich der Änderung von Wärmeinhalt einer unendlich grossen Menge der Lösung beim Hinzufügen eines Mols Wasser ist.

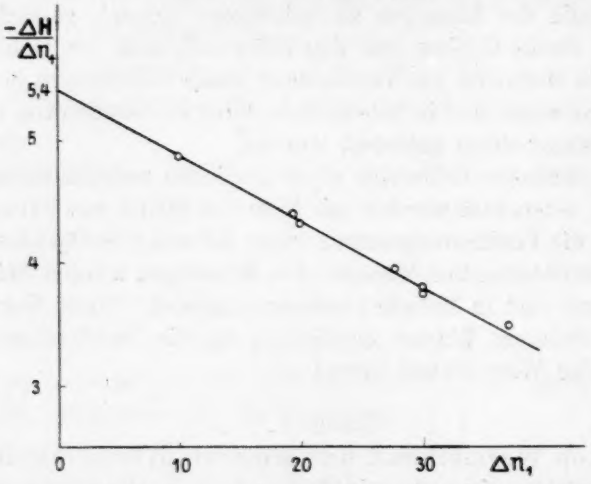

Fig. 1.

Für uns ist es wichtig, die Grösse vom partiellen molaren Wärmeinhalt und freier Energie eines Elektrolyts eingehend zu untersuchen. Wir haben schon gezeigt, wie durch passende Messungen von elektromotorischen Kräften eine Differenz der partiellen molaren Energie von *HCl*-Lösungen zu erhalten ist. Sind die Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kräfte bekannt, so können wir die Differenzen des partiellen molaren Wärmeinhalts der Säure durch (18) berechnen. In Tabelle 2 haben wir die Messungen der elektromotorischen Kräfte von Wasserstoffketten mit *HCl*-Lösungen bei 25° C. von Ellis[1]) und Noyes und Ellis[2]) zusammengefasst. Die Werte des partiellen molaren Wärmeinhalts und der Energie in bezug auf einen relativen Nullwert für 0·1 norm. *HCl* sind in Joule angegeben.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 737 (1916).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2532 (1917).

Tabelle 2.
Partielle molare freie Energie und Wärmeinhalt von *HCl* in bezug auf eine 0·1 norm. *HCl*-Lösung.

c	$(-\Delta\bar{H})$	$(-\Delta\bar{F})$
4·484	8474	23544
1·928	3591	15744
1·038	1937	11679
0·771	1619	9971
0·509	999	7757
0·338	260	5856
0·1	0	0
0·0332	— 435	— 5138
0·00948	— 745	—11044
0·00338	— 915	—15898
0·000999	— 930	—21878
0	—1050	— ∞

In Fig. 2 sind die Werte von $(-\Delta\bar{H})$ als Funktion von $\sqrt{c}$ eingezeichnet. Die Kurve ist eine gerade Linie und bei Extrapolation auf Null wird $(-\Delta\bar{H}) = -1050$ erhalten. Dies zeigt uns einen grossen Unterschied gegen $(-\Delta\bar{F})$, das mit abnehmender Konzentration sich

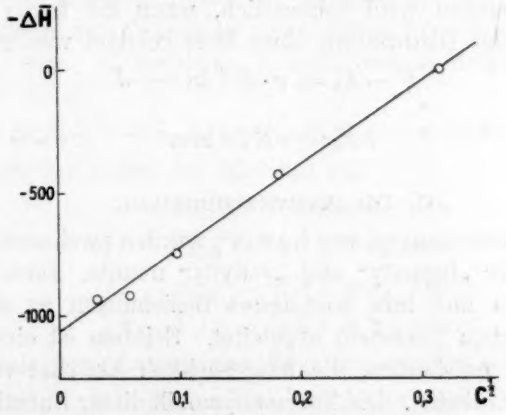

Fig. 2.

— ∞ nähert. Eine Illustration dieser Differenz sehen wir in Fig. 3, wo die Werte von $(-\Delta\bar{F})$ gegen die natürlichen Logarithmen der Konzentrationen eingezeichnet sind. Die Kurve nähert sich einer geraden Linie bei der Abnahme von c. Der Grenzwert bei c gleich Null ist $2RT$ (R Gaskonstante). Als Grenzgesetz für die freie Energie eines

ein-einwertigen Elektrolyts in unendlich verdünnten Lösungen haben wir also:

$$\overline{F} - \overline{F}_0 = 2RT \ln c + J,$$

wo J eine Konstante, die von dem Wert eines beliebig gewählten Normalzustands bestimmt ist. Für irgendeinen Elektrolyt in unendlich

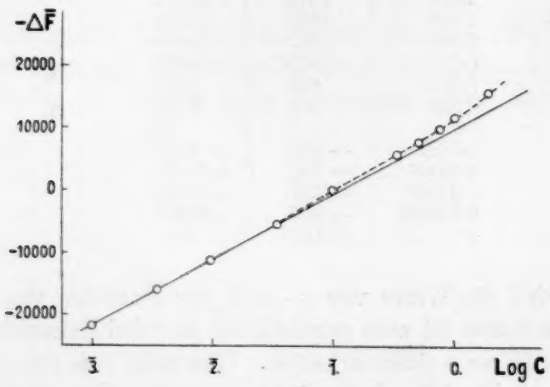

Fig. 3.

verdünnten Lösungen wird schliesslich, wenn die totale Anzahl der Ionen, die bei der Dissoziation eines Mols gebildet werden, ν ist:

$$\overline{F} - \overline{F}_0 = \nu \cdot RT \ln c + J$$

oder

$$\partial \overline{F}_0 = \nu RT \partial \ln c. \qquad (27)$$

C. Die Aktivitätsfunktion.

In zwei Abhandlungen von Lewis[1]) wurden zwei neue Funktionen eingeführt, die er „fugacity" und „activity" nannte. Diese Funktionen wurden definiert und ihre wichtigsten Beziehungen zu den anderen thermodynamischen Variabeln abgeleitet. Seitdem ist eine grosse Literatur darüber entstanden, die hauptsächlich Aktivität von Ionen in Wasserlösungen berührt. Die Thermodynamik dieser Funktionen wurde erst nach einem Kreisprozess behandelt, der aber später verlassen wurde, und die neuere Literatur verwendet eine Methode, die mathematisch einfacher ist. Diese Funktionen sind nur eingeführt, um eine Vereinfachung komplizierterer thermodynamischer Berechnungen zu erreichen und ihre Einführung bringt in keiner Weise neue Gesetze der thermodynamischen Theorie.

[1]) Proc. Amer. Acad. **37**, 45 (1901); **43**, 259 (1907).

a) Die Definition der Aktivität.

Eine gute Methode für die Definition der Aktivität ξ einer Komponente in einem System ist durch die Gleichung:

$$F = RT \ln \xi + J,$$

gegeben, wo J eine Konstante ist[1]). Da F nur relativen Wert besitzt, ist sie immer in bezug auf einen Normalzustand F_0 gemessen:

$$F - F_0 = RT \ln \frac{\xi}{\xi_0} = RT \ln a, \tag{28}$$

wo ξ_0 die Aktivität für $F = F_0$ ist. Die Aktivität a ist also eine relative Grösse und sie wird immer nur mit dieser Bedeutung verwendet. In ähnlicher Weise setzen wir die relative Aktivität irgendeiner Ionenart oder Molekel in einer Phase wechselnder Zusammensetzung zu der partiellen freien Energie in Beziehung durch die Gleichung:

$$\overline{F} - \overline{F}_0 = RT \ln a, \tag{29}$$

wo a immer die Aktivität genannt werden soll.

b) Die Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion.

Es mögen bei konstantem Druck und Temperatur n_1 Moleküle des Gases A_1 usw. zusammentreten mit n_2 Molekülen der Lösung A_2 usw. und n_3 Moleküle der Flüssigkeit oder festen Körpers A_3 usw., um n'_1 Moleküle A'_1 usw., n'_2 Moleküle A'_2 usw. und n'_3 Moleküle A'_3 usw. zu bilden oder:

$$n_1 A_1 + \cdots + n_2 A_2 + \cdots + n_3 A_3 + \cdots = n'_1 A'_1 + \cdots + n'_2 A'_2 + \cdots + n'_3 A'_3 + \cdots$$

Nach der Definition der Aktivität gilt:

$$(F - F_0)_{A_1} = n_1 RT \ln a_{A_1} \text{ usw.}$$
$$(\overline{F} - \overline{F}_0)_{A_2} = n_2 RT \ln a_{A_2} \text{ usw.}$$

und

$$(F - F_0)_{A'_1} = n'_1 RT \ln a_{A'_1} \text{ usw.}$$
$$(\overline{F} - \overline{F}_0)_{A'_2} = n'_2 RT \ln a_{A'_2} \text{ usw.}$$

Als totale freie Energie der Reaktion erhalten wir dann:

$$[(F - F_0)_{A'_1} + \cdots + (\overline{F} - \overline{F}_0)_{A'_2} + \cdots] - [(F - F_0)_{A_1} + \cdots + (\overline{F} - \overline{F}_0)_{A_2} + \cdots]$$
$$= RT \ln \frac{a_{A'_1}^{n'_1} \ldots a_{A'_2}^{n'_2} \ldots a_{A'_3}^{n'_3} \ldots}{a_{A_1}^{n_1} \ldots a_{A_2}^{n_2} \ldots a_{A_3}^{n_3} \ldots}.$$

Setzen wir:

$$\Delta F = (F_{A'_1} + \cdots + \overline{F}_{A'_2} + \cdots) - (F_{A_1} + \cdots + \overline{F}_{A_2} + \cdots)$$
$$\Delta F_0 = (F_{0A'_1} + \cdots + \overline{F}_{0A'_2} + \cdots) - (F_{0A_1} + \cdots + \overline{F}_{0A_2} + \cdots),$$

[1]) Brönsted, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 761 (1920).

so erhalten wir:

$$\Delta F - \Delta F_0 = RT \ln \frac{a_{A_1'}^{n_1'} \dots a_{A_2'}^{n_2'} \dots a_{A_3'}^{n_3'} \dots}{a_{A_1}^{n_1} \dots a_{A_2}^{n_2} \dots a_{A_3}^{n_3} \dots} . \qquad (30)$$

ΔF ist im allgemeinen die Änderung der freien Energie der Reaktion, und also $(\Delta F - \Delta F_0)$ die Änderung in bezug auf einen Normalzustand. In dem Gleichgewichtszustand ist ΔF gleich Null oder:

$$\Delta F_0 = - RT \ln \frac{a_{A_1'}^{n_1'} \dots a_{A_2'}^{n_2'} \dots a_{A_3'}^{n_3'} \dots}{a_{A_1}^{n_1} \dots a_{A_2}^{n_2} \dots a_{A_3}^{n_3} \dots} . \qquad (31)$$

Da ΔF_0 bei konstanter Temperatur einen konstanten Wert besitzt, folgt:

$$K = \frac{a_{A_1'}^{n_1'} \dots a_{A_2'}^{n_2'} \dots a_{A_3'}^{n_3'} \dots}{a_{A_1}^{n_1} \dots a_{A_2}^{n_2} \dots a_{A_3}^{n_3} \dots} , \qquad (32)$$

wo K die Gleichgewichtskonstante ist. Diese generelle Gleichung ist sehr ähnlich dem Massenwirkungsgesetz, besitzt aber den Vorteil, exakt zu sein.

c) Aktivitätsprodukt, Mittelaktivitätsprodukt und Aktivitätskoeffizient eines Elektrolyts.

Lasst uns annehmen, dass ein Mol eines Elektrolyts in c m Lösung in ν^+ g Kationen und ν^- g Anionen dissoziiert. Das Aktivitätsprodukt a_2 und das Mittelaktivitätsprodukt $a_\pm$ sind dann gegeben durch:

$$a_2 = a_+^{\nu^+} a_-^{\nu^-} \quad \text{und} \quad a_\pm = \left(a_+^{\nu^+} \cdot a_-^{\nu^-}\right)^{\frac{1}{\nu}} .$$

Wenn die Aktivität eines Ions mit der stöchiometrischen Konzentration $\nu^+ c$ oder $\nu^- c$ dividiert wird, bekommen wir seinen Aktivitätskoeffizienten. Der Aktivitätskoeffizient γ eines Elektrolyts ist bestimmt durch[1]):

$$\gamma = \left[\frac{a_+^{\nu^+} a_-^{\nu^-}}{(\nu^+ c)^{\nu^+} \cdot (\nu^- c)^{\nu^-}}\right]^{\frac{1}{\nu}} = \frac{a_\pm}{c\left(\nu^{+\,\nu^+} \cdot \nu^{-\,\nu^-}\right)^{\frac{1}{\nu}}} . \qquad (33)$$

d) Die Änderung in freier Energie eines idealen Gases oder Lösung bei konstanter Temperatur.

Bei einer reversibeln isothermischen Expansion oder Kompression eines Gases ist die Abnahme von A gleich der maximalen Arbeit oder $dA = - pdV$. Durch Differentiation von (6) und Substitution gegen dA erhalten wir:

$$\delta F = V \cdot dp .$$

[1]) Lewis und Randall, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1112 (1921).

Für ein ideales Gas gilt $pv = RT$, also:

$$\delta F = RT\delta \ln p = RT\delta \ln c. \tag{34}$$

In analoger Weise können wir, auf van't Hoffs Gesetz für eine ideale Lösung $\pi = cRT$ fussend, zeigen, dass:

$$\delta \overline{F} = RT\delta \ln c, \tag{35}$$

ist. wo $\overline{F}$ und c partielle freie Energie und Konzentration der Lösung sind. Die Gleichungen (34) und (35) werden analog zu (27) exakt gültig erst bei unendlicher Verdünnung.

e) Das Grenzgesetz für Molekül- und Ionenarten bei hohen Verdünnungen.

Nach der Definition der Aktivität eines Gases, nichtdissoziierte gelöste Stoffe und Elektrolyte erhalten wir durch Differentiation bei konstanter Temperatur bzw.:

$$\delta F = RT\delta \ln a, \tag{36}$$

$$\delta \overline{F} = RT\delta \ln a, \tag{37}$$

$$\delta \overline{F} = \nu RT\delta \ln a_{\pm}. \tag{38}$$

Wir können jetzt das Grenzgesetz aussprechen: Die Aktivität aller Molekül- und Ionenarten nähert sich der Proportionalität zu der Konzentration in dem Masse, wie diese sich Null nähert. Es ist leicht zu sehen, dass (36), (37) und (38) sich zur Übereinstimmung mit (34), (35) und (27), bzw. bei unendlicher Verdünnung annähern und diese letzteren sind darum nur Spezialfälle eines allgemeinen Gesetzes. Als eine Folgerung aus dieser wichtigen Eigenschaft der Aktivität von Ionen und Molekülen nähert sich das verallgemeinerte Gleichgewichtsgesetz, das Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{c_{A_1'}^{n_1'} \cdots c_{A_2'}^{n_2'} \cdots}{c_{A_1}^{n_1} \cdots c_{A_2}^{n_2} \cdots},$$

wenn die Konzentrationen der Gase und Lösungskomponente sich Null nähern. Wir haben also gezeigt, dass das Massenwirkungsgesetz nur ein Grenzgesetz ist und bei hohen Drucken oder bei hohen Konzentrationen in Lösungen ungültig wird.

f) Aktivität und Temperatur.

Nach (25) ist die freie Energie einer Phase mit c-Komponenten gegeben durch:

$$F = N_1 \cdot \overline{F}_1 + N_2 \cdot \overline{F}_2 + \cdots + N_c \cdot \overline{F}_c$$

oder wenn jede dieser Grössen in bezug auf einen beliebig gewählten Zustand gegeben sind:

$$\left.\begin{aligned} F - F^0 &= N_1(\overline{F}_1 - \overline{F}_1^0) + N_2(\overline{F}_2 - \overline{F}_2^0) + \cdots + N_c(\overline{F}_c - \overline{F}_c^0) \\ &= N_1 RT \ln a_1 + N_2 RT \ln a_2 + \cdots + N_c RT \ln a_c, \end{aligned}\right\} \quad (40)$$

nach (29) oder nach (25):

$$\left.\begin{aligned} H - H^0 &= N_1(\overline{H}_1 - \overline{H}_1^0) + N_2(\overline{H}_2 - \overline{H}_2^0) + \cdots + N_c(\overline{H}_c - \overline{H}_c^0) \\ &= N_1 \overline{L}_1 + N_2 \overline{L}_2 + \cdots + N_c \overline{L}_c, \end{aligned}\right\} \quad (41)$$

wo L_1 usw. der relative partielle molare Wärmeinhalt der Substanzen sind. Werden die Werte für $F - F^0$ und $H - H^0$ gemäss (40) und (41) gegen F und H in (16) substituiert, erhalten wir durch Differentiation bei konstanter Zusammensetzung[1]):

$$\left.\begin{aligned} \left[\frac{N_1 \delta \ln a_1 + N_2 \delta \ln a_2 + \cdots + N_3 \delta \ln a_3}{\delta T}\right]_{p,N} \\ = -\frac{(N_1 \overline{L}_1 + N_2 \overline{L}_2 + \cdots + N_c \overline{L}_c)}{RT^2}. \end{aligned}\right\} \quad (42)$$

g) Aktivität und Druck.

Als Differentialquotient der freien Energie bei konstanter Zusammensetzung erhalten wir nach (20a):

$$\delta F = -S\delta T + v\delta p,$$

und darum wird der Differentialquotient in bezug auf p bei konstanter Temperatur:

$$\left[\frac{\delta F}{\delta p}\right]_{T,N} = v. \quad (43)$$

Das totale Volumen ist nach (25):

$$V = N_1 \overline{V}_1 + N_2 \overline{V}_2 + \cdots + N_c \overline{V}_c, \quad (44)$$

wo $\overline{V}_1$ usw. die partiellen molaren Volumina sind. Substitution von F nach (40) und V nach (44) in (43) gibt schliesslich[1]):

$$\left.\begin{aligned} \left[\frac{N_1 \delta \ln a_1 + N_2 \delta \ln a_2 + \cdots + N_c \delta \ln a_c}{\delta p}\right]_{T,N} \\ = \frac{N_1 \overline{V}_1 + N_2 \overline{V}_2 + \cdots + N_c \overline{V}_c}{RT}. \end{aligned}\right\} \quad (45)$$

h) Aktivität und Zusammensetzung.

Nach (26) und der Aktivitätsdefinition ist leicht zu sehen, dass[1]):

$$\left[\frac{N_1 \delta \ln a_1 + N_2 \delta \ln a_2 + \cdots + N_c \delta \ln a_c}{\delta N}\right]_{p,T} = 0. \quad (46)$$

[1]) (42), (45) und (46) wurden von Lewis abgeleitet, Proc. Amer. Acad. 43, 259 (1907).

i) Der Gleichgewichtszustand eines Mehrkörpersystems bei mehreren Phasen und konstanter Temperatur und Druck.

Gibbs untersuchte nach (21) den allgemeinen Fall eines Systems mit c-Komponenten und p-Phasen, das sich im Gleichgewicht bei konstanter Temperatur und Druck befindet. Er fand die Potentialwerte eines Komponenten als gleich gross in allen Phasen. Nach dem Vorhergehenden ist es leicht zu sehen, dass dann auch die Aktivität des Komponenten in allen Phasen gleich gross sein muss.

j) Zusammenfassung.

Die vorhergehenden Betrachtungen können als eine allgemeine Grundlage für die Thermodynamik der Lösungen dienen. Ihre Anwendung für die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten aus Messungen von elektromotorischen Kräften, Gefrierpunktserniedrigungen, Löslichkeitsverhältnissen usw. ist in zahlreichen Abhandlungen von Lewis[1]), Lewis und Randall[2]), Bjerrum[3]), Brönsted[4]) und anderen[5]) entwickelt worden. Durch unsere Betrachtungen sind die Vorteile der Aktivitätsfunktion durch die Einfachheit ihrer Anwendung für Berechnungen mit Lösungen von hohen Konzentrationen und für Gleichgewichte klar ersichtlich.

II. Experimentelle Untersuchungen.

In dieser Untersuchung sind drei verschiedene Kettenreihen verwendet worden:

$H_2 \mid HCl \ (c_1),\ MCl\,(c) \mid$ gesättigtes $KCl \mid$ Kalomelelektrode

$H_2 \mid MOH\,(c_1),\ MCl\,(c) \mid$ gesättigtes $KCl \mid$ Kalomelelektrode

$H_2 \mid HCl \ (c_1),\ MCl\,(c) \mid HgCl \mid Hg.$

Die Methoden zur Messung dieser Ketten sind von vielen Forschern[6]) beschrieben und bedürfen darum nicht hier einer besonderen Erwähnung. Die Kettenreihen, die wir bei unserer Untersuchung besonders verwendet haben, sind aber die folgenden:

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1631 (1912).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1112 (1921); Thermodynamics, Kap. XXII—XXXVII.

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 761 (1920).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 406 (1923).

[5]) Harned, Treatise on Physical Chemistry, van Nostr. and Co., New York 1924.

[6]) Loonis und Acree, Amer. Chem. Journ. **46**, 632 (1911); Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2460 (1915); **38**, 1986 (1916); **42**, 1808 (1920); Ellis, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 737 (1916); Noyes und Ellis, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2532 (1917) usw.

$$H_2 \mid NaOH\,(c_2) \mid Na_xHg \mid NaOH\,(c_1) \mid H_2$$
$$H_2 \mid MOH\ (c_1),\ MCl\,(c) \mid M_xHg \mid MOH\,(c_1) \mid H_2,$$

wo *M Na* oder *K* repräsentiert. Kettenreihen dieser Art sind vorher nur von Knobel[1]) gemessen worden, und da unsere experimentelle Methode von seiner etwas verschieden ist, wird sie hier kurz beschrieben. Die Technik für Messung von Alkaliamalgamketten mit Elektrolytlösungen ist zu einem bemerkenswert hohem Masse von Reproduzibilität von Mac Innes und Parker[2]), Mac Innes und Beattie[3]) und Knobel[4]) entwickelt worden. Sie verwendeten immer verdünnte strömende Amalgame und strömende Lösungen, und entfernten mit grösster Vorsicht aus Lösungen und Apparaten absorbierte Gase, deren Wegnahme sich als sehr wichtig zeigte.

A. Die Darstellung der Hydroxydlösungen.

Karbonatfreie Hydroxydlösungen wurden dargestellt durch Behandlung des Alkaliamalgams mit ausgekochtem Wasser unter Luftabschluss. Nachdem durch wiederholte Einführung von neuem Amalgam eine konzentrierte Lösung erhalten war, wurde sie mit einer zweckmässigen Menge Wasser verdünnt. Diese verdünnte Lösung wurde als Standard für alle weiteren Lösungen verwendet, indem berechnete Volumina davon mit gewogenen Mengen von ausgekochtem Wasser vermischt wurden.

In Kettenreihen, deren Lösungen nur *NaOH* und kein Salz enthielten, wurden die Lösungen mit höherer Konzentration als 0·8 mol. aus gewöhnlichem *NaOH* mit ein wenig Na_2CO_3 dargestellt, aber das letztere wurde durch tropfenweisen Zusatz von $Ba(OH)_2$ bis zum Schluss der Ausfällung beseitigt. Die in dieser Weise bereiteten Lösungen enthielten ein wenig Luft gelöst und sie wurden darum gekocht und bis zur Verwendung im Vakuum aufbewahrt.

B. Die Amalgamdarstellung.

Das Amalgam wurde dargestellt durch Elektrolyse einer konzentrierten Hydroxydlösung mit etwa 70 ccm *Hg* als Kathode. Der kleine Rundkolben in Fig. 4 diente zur Aufnahme des Amalgams nach beendeter Elektrolyse und war an eine Hochvakuumleitung angeschmolzen.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 70 (1923).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1445 (1915).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1117 (1920).
[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 70 (1923).

Nach der Einfüllung und Herstellung des Hochvakuums wurde er abgeschmolzen und umgekehrt aufbewahrt. Dieses Amalgam wurde bei der Verwendung mit der zehnfachen Menge *Hg* verdünnt durch Hinunterfliessenlassen in einen ganz gleichen aber etwa 1 Liter fassenden Kolben, der ebenso wie der kleinere evakuiert und abgeschmolzen wurde. Nach dieser Methode dargestellt wurde die Oberfläche des Amalgams spiegelblank und völlig frei von Verunreinigungen.

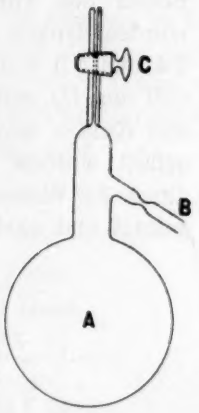

Fig. 4.

C. Kettenapparate und Messmethode.

Für die ersten Messungen wurde ein Apparat konstruiert, der ähnlich dem von Knobel war. Er zeigte sich aber ein wenig schwierig in der Handhabung, und die für eine Messung erforderliche Zeit war länger als wünschenswert. Die Messung wurde erheblich vereinfacht beim Arbeiten mit ruhender Flüssigkeit und strömendem Amalgam. Wie unten gezeigt werden soll, ist eine Verringerung der Genauigkeit der Messungen durch diese Vereinfachung nicht nachweisbar oder wenigstens sehr gering. Alle Kautelen zur Entfernung und Ausschliessung von Gasen aus Lösungen und Apparaten wurden eingehalten. Unsere Erfahrung in dieser Hinsicht ist ganz mit der von Mac Innes und seinen Mitarbeitern übereinstimmend.

Der Tropfapparat für das Amalgam, der von Chow[1]), Mac Innes und Beattie und Knobel verwendet wurde, erwies sich als zufriedenstellend.

Die Messung einer Kette mit reinen Hydroxydlösungen wurde folgenderweise ausgeführt. Eine annähernd erforderliche Menge von Wasser wurde in *A* (Fig. 5) unter Vakuum gekocht und nach Kühlung gewogen. Danach wurde Hydroxydlösung durch den Hahn 2 eingeführt, wieder gewogen, im Vakuum gekocht und noch einmal gewogen. *A'* wurde ähnlich behandelt aber nur einmal beschickt mit 0·01 norm. Hydroxydlösung. Der Tropfapparat wurde mit dem Hochvakuum und Amalgambehälter verbunden und, nachdem die Kapillarröhren mit reinem *Hg* gefüllt waren, mit Amalgam nahezu gefüllt, wonach die Hähne 9 und 10 geschlossen wurden. Die Gefässe für die Kette *B* und *B'* waren ähnlich denen, die Mac Innes und Beattie verwen-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 488 (1920).

deten. Die Wasserstoffelektroden wurden wie gewöhnlich behandelt. Der Kolben *C* diente zur Aufnahme des Amalgams und ruhte am Boden des Thermostaten. Die verschiedenen Teile des Apparats wurden danach mit kurzen Schläuchen verbunden. Alle Hähne ausser 4 4 und 5 5 waren jetzt verschlossen. Das System wurde danach bis 0·01 mm *Hg* evakuiert. Die Hähne 3 3 wurden geöffnet, 5 5 geschlossen und danach auch 1 1 geöffnet, wodurch *B* und *B'* mit den Lösungen gefüllt wurden. Schliesslich wurden 1 1 und 4 4 geschlossen und durch 8 8 Wasserstoff eingeleitet, *C* in Verbindung mit der Atmosphäre gesetzt und nach Öffnung von 5 5 wurde die Oberflächenhöhe der Lö-

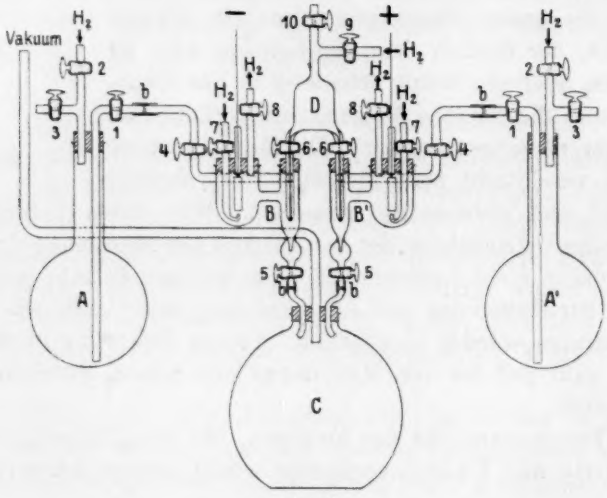

Fig. 5.

sungen in *B* und *B'* passend eingestellt. Dann wurde während 3 bis 4 Stunden zur Erreichung des Gleichgewichts Wasserstoff durch 7 7 eingeleitet. Nach dieser Zeit wurde die Messung in folgender einfacher Weise ausgeführt. Die Hähne 9 und 10 wurden geöffnet und Wasserstoff durchgeleitet, und bei der Öffnung von 6 6 floss das Amalgam hinunter an den Boden von *B* und *B'* und von da ab nach *C* gleich schnell wie es aus dem Tropfer kam. Diese Strömung wurde in der Weise reguliert, dass die Oberfläche der Lösungen in den Wasserstoffzellen auf konstanter Höhe gehalten wurde. Die Strömung der ganzen Amalgammenge, etwa 30 ccm, dauerte 10 Minuten. Während dieser Zeit wurden so viele Ablesungen wie möglich an dem Potentiometer gemacht.

Da während dieser Messungen die Lösung in Ruhe war, war es wichtig zu entscheiden, ob die Amalgamzersetzung gross genug war, um die Konzentrationen zu erhöhen und dadurch die Messung zu entstellen. Es wurde aber niemals ein solcher störender Einfluss beobachtet. Ein gutes Zeichen dafür können wir in Tabelle 3 sehen, wo c_1 und c_2 die Hydroxydkonzentrationen bezeichnen und Ablesungen für jede Minute während der Amalgamströmung gemacht sind.

Tabelle 3.
Beispiele von Messungen der Ketten
$H_2 \mid NaOH(c_2) \mid Na_xHg \mid NaOH(c_1) \mid H_2$
während der Amalgamströmung.

c_2	c_1	c_2	c_1	c_2	c_1
0·00530	0·01011	0·1047	0·00998	3·10	0·01012
E		E		E	
— 0·03140		0·11177		0·29268	
— 0·03154		0·11158		0·29266	
— 0·03152		0·11146		0·29245	
— 0·03148		0·11163		0·29265	
— 0·03141		0·11151		0·29255	
— 0·03144		0·11165		0·29263	
— 0·03154		0·11156		0·29273	
		0·11160		0·29260	
		0·11151		0·29255	
		0·11158		0·29248	
Mittel: — 0·03147		0·11158		0·29260	

Diese typischen Resultate zeigen entscheidend, dass die Werte der elektromotorischen Kraft keinen Gang haben und sich um einen Mittelwert bewegen. Dies könnte nicht der Fall sein, wenn die Konzentration sich fortwährend änderte.

III. Experimentelle Ergebnisse.

A. Die Aktivitätskoeffizienten von *KOH* und *NaOH* in reinen Wasserlösungen.

In Tabelle 4 sind die Messungen der Kette

$$H_2 \mid NaOH(c_2) \mid Na_xHg \mid NaOH(c_1) \mid H_2$$

aufgeführt. Die Temperatur war 25° C., $x = z : a$ 0·01 % und die Konzentrationen sind in Molen pro 1000 g Wasser angegeben.

Tabelle 4.
Kettenmessungen.

c_2	c_1	E
0·00530	0·01011	− 0·0315
0·01	0·01000	0·0000
0·0202	0·01001	0·0338
0·0526	0·01000	0·0796
0·1047	0·00998	0·1116
0·1081	0·00984	0·1142
0·1934	0·00997	0·1416
0·3975	0·00995	0·1762
0·807	0·01006	0·2103
1·020	0·01016	0·2221
1·517	0·01003	0·2459
2·024	0·01014	0·2630
3·10	0·01012	0·2926

Die Elektrodenreaktionen unserer Kette

$$Na_xHg \mid NaOH\,(c) \mid H_2\,(1\,\text{Atm.})$$

sind

$$Na(Na_xHg) = Na^+\,(c) + \Theta$$

und

$$^1/_2\,H_2\,(1\,\text{Atm.}) + OH^-\,(c) = H_2O\,(c) + \Theta.$$

Die Subtraktion liefert die Kettenreaktion:

$$Na(Na_xHg) + H_2O\,(c) = {}^1/_2\,H_2\,(1\,\text{Atm.}) + OH^-\,(c) + Na^+\,(c).$$

Bei zwei Konzentrationen erhalten wir:

$$Na(Na_xHg) + H_2O\,(c_1) = {}^1/_2\,H_2\,(1\,\text{Atm.}) + Na^+\,(c_1) + OH^-\,(c_1);\ \boldsymbol{E}_1$$

und

$$Na(Na_xHg) + H_2O\,(c_2) = {}^1/_2\,H_2\,(1\,\text{Atm.}) + Na^+\,(c_2) + OH^-\,(c_2);\ \boldsymbol{E}_2.$$

Durch Subtraktion bekommen wir wieder die Kettenreaktion:

$$Na^+\,(c_2) + OH^-\,(c_2) + H_2O\,(c_1) = Na^+\,(c_1) + OH^-\,(c_1) + H_2O\,(c_2)$$

für die Kette:

$$H_2 \mid NaOH\,(c_2) \mid Na_xHg \mid NaOH\,(c_1) \mid H_2;\ \boldsymbol{E}_1 - \boldsymbol{E}_2 = \boldsymbol{E}.$$

Nach (30) ist die Änderung der freien Energie der Reaktion:

$$\Delta F_1 - \Delta F_2 = RT \ln \frac{a_{Na\,(c_1)} \cdot a_{OH\,(c_1)} \cdot a_{H_2O\,(c_2)}}{a_{Na\,(c_2)} \cdot a_{OH\,(c_2)} \cdot a_{H_2O\,(c_1)}}.$$

Da nun c_2 grösser als c_1 ist, entspricht $(\Delta F_2 - \Delta F_1)$ einer Abnahme in freier Energie gleich $\boldsymbol{NEF}$ und darum wird:

$$\boldsymbol{NEF} = RT \ln \frac{a_{Na\,(c_2)} \cdot a_{OH\,(c_2)} \cdot a_{H_2O\,(c_1)}}{a_{Na\,(c_1)} \cdot a_{OH\,(c_1)} \cdot a_{H_2O\,(c_2)}} \qquad (47)$$

oder

$$E + 0{\cdot}05915 \log \frac{a_{H_2O\,(c_2)}}{a_{H_2O\,(c_1)}} = 0{\cdot}1183 \log \frac{\gamma_2 \cdot c_2}{\gamma_1 \cdot c_1}, \qquad (48)$$

wo γ_1 und γ_2 die Aktivitätskoeffizienten des Hydroxyds in den beiden Lösungen sind. Nach (33) ist:

$$\gamma_2 = \sqrt{\frac{a_{Na\,(c_2)} \cdot a_{OH\,(c_2)}}{c_2^2}}.$$

Um die Werte von γ zu erhalten ist es notwendig, eine Korrektion für das Aktivitätsverhältnis des Wassers in den beiden Lösungen anzubringen. Wenn ein flüchtiger Bestandteil einer Lösung in Gleichgewicht mit seinem Dampf ist, muss die Aktivität in den beiden Phasen gleich sein oder in unserem Fall:

$$\delta \overline{F}_{H_2O} = RT\delta \ln a_{H_2O} = RT\delta \ln a_V,$$

wo a_{H_2O} die Aktivität des Wassers in der Lösung und a_V die Aktivität des Dampfes ist. Wenn wir die idealen Gasgesetze auf Wasserdampf anwenden können, so muss a_V und dann auch a_{H_2O} proportional dem Dampfdruck sein. Die Gleichung (48) können wir also schreiben:

$$E + 0{\cdot}05915 \log \frac{p_2}{p_1} = 0{\cdot}1183 \log \frac{\gamma_2 \cdot c_2}{\gamma_1 \cdot c_1}, \qquad (49)$$

wo p_1 und p_2 die Dampfdrucke der beiden Lösungen sind. Da aber keine genauen Dampfdruckmessungen zu unserer Verfügung stehen, ist folgende Näherungsmethode verwendet worden. Ein annähernd richtiger Aktivitätskoeffizient γ' wurde erst erhalten durch Vernachlässigung der Korrektion. Da diese negativ ist, werden diese Werte höher als die wahren Koeffizienten. Der Aktivitätskoeffizient für 0·01 norm. *NaOH* wurde als 0·920 angenommen, gleich dem Wert Knobels für *KOH*. In einer früheren Abhandlung[1]) wurde gezeigt, dass der Aktivitätskoeffizient eines Elektrolyten als Funktion der Konzentration für ein grosses Konzentrationsintervall berechnet werden kann nach der Gleichung:

$$\log \gamma = -\beta \cdot c^{\alpha'} + \alpha c, \qquad (50)$$

wo β, α' und α Konstanten sind. Es wurde auch gezeigt, dass mit dieser Gleichung der Dampfdruck der Lösung berechnet werden kann:

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{c}{55{\cdot}5}\left[2 + \frac{4{\cdot}606 \cdot \alpha}{2} \cdot c - \frac{4{\cdot}606 \cdot \beta' \cdot \alpha' \cdot c^{\alpha'}}{\alpha' + 1}\right]. \qquad (51)$$

Mit Hilfe der Werte von γ' wurden die Konstanten in (50) berechnet und dann in (51) für die Berechnung der Dampfdruckkorrektion

[1]) H. S. Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 252 (1922).

verwendet. Da aber die Aktivitätskoeffizienten besonders bei hohen Konzentrationen mit dieser Korrektion ein wenig zu niedrig ausfallen, wurde die ganze Berechnung noch zweimal wiederholt. In dieser Weise wurden zuletzt folgende Werte für β, α' und α erhalten:

$$\beta = 0.288, \quad \alpha' = 0.387, \quad \alpha = 0.122$$

oder in (50) und (51) eingeführt:

$$\log \gamma = -0.288 \cdot c^{0.387} + 0.122 c$$

und

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{c}{55.5} [2 + 0.2810 \cdot c - 0.3701 \cdot c^{0.387}].$$

Diese Gleichungen sind verwendbar bei Konzentrationsänderungen von 0.02 norm. bis 3 norm. mit der Annahme, dass der Wert für γ bei 0.01 norm. = 0.920 richtig ist. Dies ist wohl kaum wahrscheinlich, da aber genaue Gefrierpunktsmessungen nicht zu finden waren, musste der Wert von Knobel genommen werden.

Eine ähnliche Berechnung für *KOH* mit Anwendung der Messungen von Knobel ergab, dass die Gleichungen:

$$\log \gamma = -0.288 c^{0.387} + 0.169 c$$

und

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{c}{55.5} [2 + 0.3892 c - 0.3701 \cdot c^{0.387}]$$

für Konzentrationsänderungen zwischen 0.02 mol. nahe 3 mol. genau waren. Tabelle 5 ist eine Zusammenfassung aller dieser Berechnungen. Spalte 3 gibt die Korrektionen in Volt für die elektromotorischen Kräfte in bezug auf die Wasseraktivität, Spalte 4 die gemessenen EK auf 0.0202 mol. bezogen, Spalte 5 die für 0.01 mol. umgerechneten elektromotorischen Kräfte, wodurch jede Konzentration mit einer und derselben Halbkette verglichen werden konnten, Spalte 6 gibt die elektromotorischen Kräfte nach der Korrektion für die Wasseraktivität, mithin gleich:

$$E = 0.1183 \log \frac{\gamma_2 c_2}{\gamma_1 c_1}.$$

In Spalte 7 finden wir das Aktivitätskoeffizientenverhältnis und in Spalte 8 die Aktivitätskoeffizienten. Fig. 6 zeigt die Kurven für die Aktivitätskoeffizienten von *KOH* und *NaOH* als Funktionen ihrer Konzentrationen. Die gestrichelten Kurven geben die Aktivitätskoeffizienten ohne Wasserkorrektion. Die Grösse dieser Korrektion ist bei den verdünnten Lösungen sehr klein, aber sie beträgt schon bei 1 mol. etwa 2% und bei 3 mol. 7%. Diese Kurven illustrieren eine Sache von hohem Interesse. Für Konzentrationen zwischen 0.01 mol. und 0.05 mol.

Tabelle 5. Die Aktivitätskoeffizienten und ihre Verhältnisse.

I. Natriumhydroxyd.

c	$\ln \frac{p_{0\cdot0202}}{p_c}$	$\frac{0\cdot02568}{\ln \frac{p_c}{p_{0\cdot0202}}}$	E	E (Für 0·01)	E Endwert	$\frac{\gamma_{0\cdot0202}}{\gamma_c}$	γ_c [1]
0·0202	0·00000	0·000000	0·0000	0·0000	0·0000	1·000	0·880
0·0526	0·00109	— 0·000028	0·0457	0·0457	0·0457	1·070	0·822
0·1047	0·00283	— 0·000073	0·0778	0·0777	0·0776	1·145	0·768
0·1081	0·00294	— 0·000075	0·0804	0·0796	0·0795	1·139	0·773
0·1934	0·00577	— 0·000148	0·1078	0·1077	0·10755	1·179	0·748
0·3975	0·01256	— 0·000322	0·1424	0·1426	0·1423	1·233	0·714
0·807	0·02671	— 0·000686	0·1765	0·1768	0·1761	1·297	0·678
1·020	0·03446	— 0·000884	0·1883	0·1891	0·1882	1·295	0·680
1·517	0·0535	— 0·001373	0·2121	0·2122	0·2108	1·241	0·709
2·024	0·0752	— 0·001929	0·2292	0·2299	0·2280	1·185	0·743
3·1	0·1276	— 0·003276	0·2588	0·2594	0·2561	1·050	0·838

II. Kaliumhydroxyd.

c	$\ln \frac{p_{0\cdot03}}{p_c}$	$\frac{0\cdot02568}{\ln \frac{p_c}{p_{0\cdot03}}}$	E	E (Für 0·01)	E Endwert	$\frac{\gamma_{0\cdot03}}{\gamma_c}$	γ_c
0·0300	0·00000	0·000000	0·0000	—	0·0000	1·000	0·857
0·05	0·00068	— 0·000017	0·0241	—	0·0241	1·043	0·822
0·10	0·00236	— 0·000061	0·0572	—	0·0571	1·097	0·789
0·30	0·00915	— 0·000235	0·1113	—	0·1111	1·150	0·746
1·0	0·03534	— 0·000907	0·1750	—	0·0741	1·128	0·760
3·0	0·1376	— 0·00353	0·2511	—	0·2476	0·807	1·062

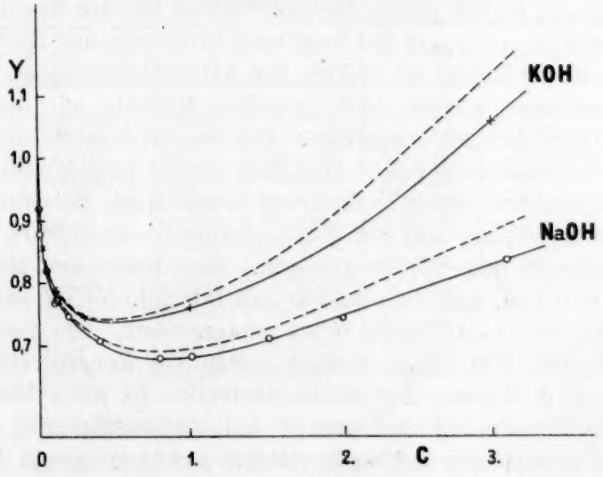

Fig. 6.

[1] Nach Tabelle 4 berechnet ist $\gamma_c = 0{\cdot}951$ bei 0·0053 mol. und 0·920 bei 0·01 mol.

sind die Aktivitätskoeffizienten für *KOH* und *NaOH* innerhalb der Messungsfehler identisch gleich. Bei höheren Konzentrationen ist der Aktivitätskoeffizient für *NaOH* niedriger als für *KOH* im Gegensatz zu dem Benehmen einfacher *Na*- und *K*-Salze. Wir werden zu diesen interessanten Erscheinungen später zurückkommen.

B. Die Aktivitätskoeffizienten von *NaOH* in *NaCl*-Lösungen.

Wir wollen jetzt Messungen der Ketten:

$$H_2 \mid NaOH(c_1)\ NaCl(c) \mid Na_xHg \mid NaOH(c_1) \mid H_2$$

beschreiben, aus welchen wir die Aktivitätskoeffizienten von *NaOH* in *NaCl*-Lösungen berechnen. Dieser Untersuchung ist eine Fortsetzung der Messungen von Harned[1]) und Harned und Brumbaugh[2]) an die Aktivitätskoeffizienten von *HCl* in Alkali- und Erdalkalichloridlösungen. Das Hauptziel dieser Messungen ist die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten des Wassers in Salzlösungen verschiedener Arten. Die elektromotorische Kraft einer Kette von der letztgenannten Art ist nach der Gleichung (49):

$$\left.\begin{aligned} E + 0{\cdot}02568 \ln \frac{p_s}{p_1} &= 0{\cdot}05915 \log \frac{a_{Na\,(s)}\, a_{OH\,(s)}}{a_{Na\,(c_1)}\, a_{OH\,(c_1)}} \\ &= 0{\cdot}05915 \log \frac{\gamma_{Na\,(s)}\, \gamma_{OH\,(s)}\, (c + c_1)}{\gamma_{Na\,(c_1)}\, \gamma_{OH\,(c_1)} \cdot c_1}, \end{aligned}\right\} \quad (52)$$

wo der Index „*s*" sich auf die Salzlösung bezieht. Mit der Kenntnis von $\gamma_{Na\,(c_1)}\, \gamma_{OH\,(c_1)}$ in der reinen Hydroxydlösung bei der Konzentration c_1 können wir $\gamma_{Na\,(s)}\, \gamma_{OH\,(s)}$ in der Salzlösung berechnen und die Quadratwurzel aus dieser Grösse ist endlich der Aktivitätskoeffizient.

Die Messungen wurden nach derselben Methode wie die für die reinen Hydroxydlösungen ausgeführt. Die Salz-Hydroxydlösung wurde in folgender Weise dargestellt. Das Salz wurde ausgewogen und in *A* (Fig. 5) eingeführt. Nach Evakuierung wurde auch die erforderliche Menge Hydroxydlösung von der Konzentration c_1 eingeführt, danach gewogen, gekocht und wieder gewogen. Eine Reihe von Messungen wurde mit 0·01 mol. und eine andere mit 0·1 mol. *NaOH* ausgeführt. Alle Messungen sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Die Temperatur war 25° C. Die drei ersten Spalten geben die Konzentrationen in Mole pro 1000 g Wasser. Die Salzkonzentration ist mit *c* bezeichnet.

Für die Berechnung der wahren Aktivitätskoeffizienten müssen wir erst die gemessenen elektromotorischen Kräfte auf genau 0·01 mol.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1986 (1916); **42**, 1808 (1920).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2730 (1922).

und 0·1 mol. Lösungen umrechnen. Ohne einen nennenswerten Fehler zu begehen, können wir annehmen, dass der Aktivitätskoeffizient des Hydroxyds bei den kleinen Konzentrationsdifferenzen zwischen den Konzentrationen in der Tabelle und der abgerundeten konstant ist, und die Korrektion wird darum:

Für die 0·1 mol. Reihe:

$$E = 0{\cdot}1183 \log \frac{c_1}{0{\cdot}1} - 0{\cdot}05915 \log \frac{c_2\,(c + c_2)}{0{\cdot}1\,(c + 0{\cdot}1)}\,. \qquad (53)$$

Für die 0·01 mol. Reihe:

$$E = 0{\cdot}1183 \log \frac{c_1}{0{\cdot}01} - 0{\cdot}05915 \log \frac{c_2\,(c + c_2)}{0{\cdot}01\,(c + 0{\cdot}01)}\,. \qquad (54)$$

Tabelle 6. Die elektromotorische Kraft der Ketten:
$H_2 \mid NaOH\,(c_2),\ NaCl\,(c) \mid Na_xHg \mid NaOH\,(c_1) \mid H_2$.

I. Natriumhydroxyd 0·1 mol.

c_2	c	c_1	E	c_1 korr.	c_2 korr.	E korr.
0·1029	0·2040	0·1024	0·02324	0·001183	— 0·000888	0·02353
0·1012	0·5019	0·1023	0·03743	0·001180	— 0·000305	0·03830
0·1034	1·024	0·1029	0·05222	0·00142	— 0·000749	0·05289
0·1029	2·041	0·1029	0·06884	0·00142	— 0·000929	0·06931
0·1041	3·099	0·1013	0·08186	0·00066	— 0·001053	0·08146

II. Natriumhydroxyd 0·01 mol.

c_2	c	c_1	E	c_1 korr.	c_2 korr.	E korr.
0·01041	0·02050	0·01026	0·02426	0·00130	— 0·001408	0·02415
0·01014	0·05045	0·01024	0·03724	0·001183	— 0·000391	0·03803
0·01023	0·0503	0·01029	0·03768	0·00142	— 0·000680	0·03842
0·01024	0·05035	0·01039	0·03747	0·001940	— 0·000721	0·03869
0·01011	0·1006	0·01013	0·05192	0·00066	— 0·000296	0·05228
0·01031	0·1023	0·01024	0·05266	0·001183	— 0·000798	0·05304
0·01029	0·1011	0·01025	0·05178	0·00128	— 0·000791	0·05217
0·01017	0·2028	0·01023	0·06522	0·00118	— 0·000426	0·06597
0·01029	0·2046	0·01023	0·06525	0·00118	— 0·00071	0·06572
0·01012	0·5045	0·01020	0·08380	0·001006	— 0·000305	0·08450
0·01021	1·017	0·01012	0·09987	0·00059	— 0·000532	0·09993
0·01014	2·021	0·01027	0·11579	0·00136	— 0·000355	0·11679
0·01027	3·071	0·01008	0·12877	0·00041	— 0·000680	0·12850

In der zweiten Hälfte von Tabelle 6 sind die Werte dieser korrigierten elektromotorischen Kräfte eingeführt. Spalte 5 gibt die positive Korrektion des ersten Glieds der rechten Seite von (53) und (54), Spalte 6 die negative Korrektion für das zweite Glied und Spalte 7

die elektromotorischen Kräfte, die durch Addition dieser Korrektionen zu den Werten in Spalte 4 erhalten werden.

Um danach die Aktivitätskoeffizienten zu erhalten, müssen wir erst in derselben Weise wie schon beschrieben die Wasserkorrektion für die elektromotorischen Kräfte anbringen. Der Aktivitätskoeffizient von *NaCl* bei 25° C. ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\log \gamma = -0.286\, c^{0.407} + 0.1 \cdot c.$$

Diese Gleichung gilt mit grosser Genauigkeit in dem Konzentrationsintervall, das wir verwendet haben. Das Verhältnis der Dampfdrucke können wir dann folgenderweise berechnen[1]):

$$\ln \frac{p_0}{p_s} = \frac{c}{55.5}\,[2 + 0.2303 \cdot c - 0.3811 \cdot c^{0.407}].$$

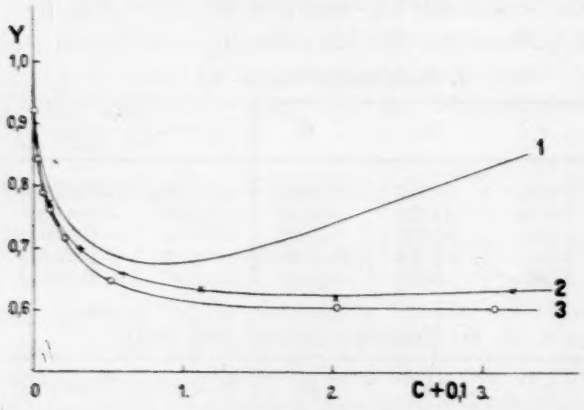

Fig. 7.
1 = *NaOH*. 2 = *NaOH* (0·1) in *NaCl* (*c*). 3 = *NaOH* (0·01) in *NaCl* (*c*).

Die berechneten Werte der Wasserkorrektion wurden dann graphisch behandelt und die Korrektionen für die bestimmten Konzentrationen an der Kurve abgelesen, wobei angenommen wurde, dass der Dampfdruck einer Lösung mit c Mole *NaCl* und c_1 Mole *NaOH* derselbe sei wie bei einer Lösung mit $(c + c_1)$ Mole *NaCl*.

Die Resultate unserer Berechnungen sind in Tabelle 7 und Fig. 7 zu finden. Die Kurve für 0·1 mol. Hydroxydlösungen passiert ein Minimum bei etwa 2 mol. im Gegensatz zu der für 0·01 mol. Hier wäre aber wahrscheinlich ein Minimum über 3 mol. zu finden, in Übereinstimmung mit dem Benehmen von anderen starken ein-einwertigen Elektrolyten in Salzlösungen.

[1]) H. S. Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 252 (1922).

Tabelle 7.

Die Aktivitätskoeffizienten von *NaOH* in *NaCl*-Lösungen.

I. Natriumhydroxyd 0·1 mol.

c	E	$0{\cdot}02568 \ln \frac{p_2}{p_1}$	$E + 0{\cdot}02568 \ln \frac{p_2}{p_1}$	γ
0·000	0·0000	0·00000	0·00000	0·775
0·2040	0·02353	— 0·000168	0·02336	0·700
0·5019	0·0383	— 0·000424	0·03788	0·660
1·024	0·05289	— 0·000880	0·05201	0·636
2·041	0·06931	— 0·001872	0·06724	0·620
3·099	0·08146	— 0·003043	0·07842	0·6305

II. Natriumhydroxyd 0·01 mol.

c	E	$0{\cdot}02568 \ln \frac{p_2}{p_1}$	$E + 0{\cdot}02568 \ln \frac{p_2}{p_1}$	γ
0·000	0·000	0·0000	0·0000	0·920
0·0205	0·02415	— 0·000016	0·02413	0·847
0·0503	0·03842	— 0·000040	0·03838	0·794
0·05035	0·03869	— 0·000040	0·03863	0·794
0·1006	0·05228	— 0·000084	0·05220	0·764
0·1011	0·05217	— 0·000084	0·05209	0·761
0·2028	0·06597	— 0·000169	0·06580	0·718
0·5045	0·08450	— 0·000423	0·08408	0·659
1·017	0·09995	— 0·000845	0·09909	0·625
2·021	0·11679	— 0·001832	0·11496	0·605
3·071	0·12850	— 0·002980	0·12552	0·603

Bei einer konstanten molaren Gesamtkonzentration nimmt der Aktivitätskoeffizient des Hydroxyds mit abnehmender Hydroxydkonzentration in allen Fällen ab, wo die experimentelle Genauigkeit ausreichend ist, um eine Differenz zu entdecken. Es wurde auch eine Prüfung der Änderung in dem Logarithmus der Aktivitätskoeffizienten als Funktion der Hydroxydkonzentration bei konstanter Gesamtmolarität ausgeführt. Innerhalb experimenteller Fehler sind diese Kurven gerade Linien bis etwa 0·5 mol., aber bei höheren Konzentrationen werden die Abweichungen von einer Geraden immer grösser. Diese Resultate scheinen also zu zeigen, dass in verdünnten Lösungen der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten von *NaOH* in *NaCl*-Lösungen eine lineare Funktion ihrer Konzentration bei konstanter Gesamtkonzentration ist. Dass diese Folgerung für andere Elektrolyte bei nicht zu hohen Konzentrationen gültig ist, wurde von Brönsted[1]) und Harned und Brumbaugh[2]) gezeigt.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 938 (1922).

[2]) Loc. cit.

C. Der Aktivitätskoeffizient von *KOH* in *KCl*-Lösungen.

In Tabelle 8 sind die Messungen für Ketten mit *KOH* in *KCl*-Lösungen wiedergegeben. Spalte 5 gibt die elektromotorische Kraft bei den abgerundeten Hydroxydkonzentrationen 0·01 und 0·1 mol. bzw. nach den Gleichungen (53) und (54) korrigiert. Der Aktivitätskoeffizient von *KCl* ist für Konzentrationen zwischen 0·01 mol. und 3 mol. gegeben durch:

$$\log \gamma = -0{\cdot}292 \cdot c^{0{\cdot}396} + 0{\cdot}07\, c$$

und der Logarithmus für das Verhältnis der Dampfdrucke von reinem Wasser zu dem der Lösung durch:

$$\ln \frac{p_0}{p_s} = \frac{c}{55{\cdot}5}\,[2 = 0{\cdot}1612\, c - 0{\cdot}3815\, c^{0{\cdot}396}].$$

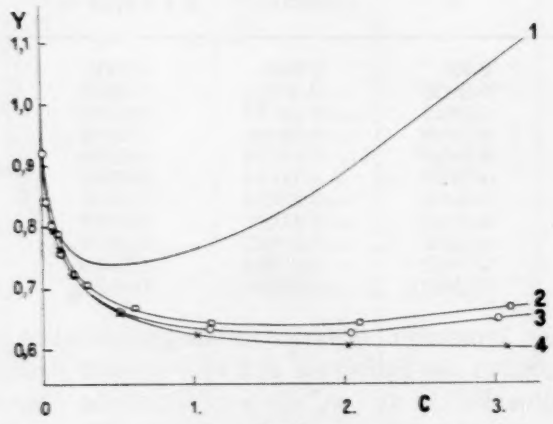

Fig. 8.
1 = *KOH*. 2 = *KOH* (0·1) in *KCl* (*c*). 3 = *KOH* (0·01) in *KCl* (*c*). 4 = *NaOH* (0·01) in *NaCl* (*c*).

Die Werte der Wasserkorrektionen wurde dann wie bei *NaOH* in *NaCl*-Lösungen ermittelt, und sie sind in Spalte 6 (Tabelle 8) zu finden. Spalte 7 gibt die Endwerte der elektromotorischen Kräfte und Spalte 8 die nach (52) berechneten Aktivitätskoeffizienten. In Fig. 8 sind die dazugehörigen Kurven nebst denen für 0·01 mol. *NaOH* in *NaCl*-Lösungen und für *KOH* in reinen Wasserlösungen nach den Messungen von Knobel eingezeichnet. Die Kurven für *KOH* zeigen ausgeprägte Minima. Für 0·01 mol. Lösungen liegt die Kurve für *KOH* höher als die für *NaOH*, aber die Differenz ist klein, besonders in den verdünnten Lösungen. Dies ist sehr interessant, da der Aktivitätskoeffizient für *NaCl* grösser ist als der für *KCl* und in der Regel der

Aktivitätskoeffizient eines Elektrolyten am grössten in der Elektrolytlösung ist, wo der Elektrolyt den grössten Aktivitätskoeffizienten besitzt[1]). *HCl* z. B. besitzt bei konstanter Molarität einen grösseren Aktivitätskoeffizienten in *NaCl*-Lösungen als in *KCl*-Lösungen. Wir haben die Erklärung in der Wasserdissoziation zu suchen, da wir nach der Gleichung:

$$K = \frac{a_H \cdot a_{OH}}{a_{H_2O}}$$

zu erwarten haben, dass, wenn die Aktivität einer Säure in *NaCl*-Lösungen grösser ist als in *KCl*-Lösungen, das Umgekehrte für Hydroxyd gelten muss. Wir wollen darum jetzt zu einer Diskussion der Gleichgewichtskonstante von Wasser in *NaCl*- und *KCl*-Lösungen übergehen.

Tabelle 8.

Die Aktivitätskoeffizienten von *KOH* in *KCl*-Lösungen.

I. Kaliumhydroxyd 0·1 mol.

c_2	c	c_1	E	E $c_1 = c_2$	0·02568 ln $\frac{p_s}{p_1}$	$E +$ 0·02568 ln $\frac{p_s}{p_1}$	γ
0·1018	0·2022	0·1014	0·02282	0·02290	— 0·000163	0·02274	0·706
0·1019	0·5060	0·1016	0·03772	0·03802	— 0·000412	0·03761	0·666
0·1015	1·009	0·1018	0·05164	0·05213	— 0·000827	0·05130	0·643
0·1010	2·006	0·1020	0·06883	0·06958	— 0·001696	0·06788	0·645
0·1015	3·025	0·1021	0·08192	0·08260	— 0·002660	0·07994	0·669

II. Kaliumhydroxyd 0·01 mol.

c_2	c	c_1	E	E $c_1 = c_2$	0·02568 ln $\frac{p_s}{p_1}$	$E +$ 0·02568 ln $\frac{p_s}{p_1}$	γ
0·01017	0·02058	0·01010	0·02414	0·02406	— 0·000016	0·02404	0·840
0·01011	0·0507	0·01021	0·03867	0·03940	— 0·000041	0·03936	0·803
0·01008	0·1088	0·01015	0·05132	0·05188	— 0·000083	0·05180	0·757
0·01010	0·2055	0·01012	0·06640	0·06673	— 0·000165	0·06657	0·724
0·01015	0·509	0·01014	0·08470	0·08503	— 0·000405	0·08463	0·663
0·01002	1·085	0·01003	0·10209	0·10217	— 0·000891	0·10128	0·631
0·01005	2·033	0·01011	0·11809	0·11856	— 0·001715	0·11685	0·626
0·01003	3·035	0·01024	0·13065	0·13176	— 0·002660	0·12910	0·651
0·01004	3·015	0·01025	0·13024	0·13143	— 0·002642	0·12879	0·649

[1]) Lewis und Randall, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1112 (1921).

IV. Der Aktivitätskoeffizient und das Ionenprodukt des Wassers in *KCl*- und *NaCl*-Lösungen.

Es ist uns jetzt möglich, aus unseren Messungen Aktivitätskoeffizient und Ionenprodukt von Wasser in *KCl*- und *NaCl*-Lösungen zu berechnen. Da alle unsere Ketten ohne Flüssigkeitsvereinigungen sind, sind auch alle Flüssigkeitspotentialdifferenzen vermieden worden.

A. Allgemeine Berechnungsmethode.

Die elektromotorische Kraft der Ketten

$$Hg \mid HgCl \mid MCl\,(c),\ HCl\,(c_1) \mid H_2 \mid HCl\,(c_1) \mid HgCl \mid Hg$$

können wir aus Messungen von Harned[1]) erhalten. Sie sind in bezug auf die Aktivität der Wasserstoff- und Chlorionen gegeben durch die Gleichung:

$$E_1 = 0{\cdot}05915 \log \frac{a_{H\,(s)}\, a_{Cl\,(s)}}{a_{H\,(c_1)}\, a_{Cl\,(c_1)}} = 0{\cdot}05915 \log \frac{\gamma_{H\,(s)} \cdot \gamma_{Cl\,(s)}\, c_1\,(c + c_1)}{\gamma_{H\,(c_1)} \cdot \gamma_{Cl\,(c_1)}\, c_1^2}, \quad (55)$$

wo der Index „s" die Salz-Säurelösung und c_1 die reine Säurelösung bezeichnet. Die elektromotorische Kraft der Ketten

$$H_2 \mid MCl\,(c),\ MOH\,(c_1) \mid M_xHg \mid MOH\,(c_1) \mid H_2$$

ist in bezug auf die Aktivität der Metall- und Hydroxylionen gegeben durch die Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} E_2 &= 0{\cdot}05915 \log \frac{a_{M\,(s)}\, a_{OH\,(s)}\, a_{H_2O\,(c_1)}}{a_{M\,(c_1)}\, a_{OH\,(c_1)}\, a_{H_2O\,(s)}} \\ &= 0{\cdot}05915 \log \frac{\gamma_{M\,(s)}\, \gamma_{OH\,(s)}\, a_{H_2O\,(c_1)}\, c_1\,(c + c_1)}{\gamma_{M\,(c_1)} \cdot \gamma_{OH\,(c_1)} \cdot a_{H_2O\,(s)}\, c_1^2}, \end{aligned}\right\} \quad (56)$$

wo c_1 und c dieselbe Bedeutung wie bei den Säureketten haben. Durch Addition und Umformung wird erhalten:

$$E_1 + E_2 = 0{\cdot}05915 \left[\log \frac{\gamma_{M(s)}\, \gamma_{Cl(s)}\, (c + c_1)^2}{\gamma_{M(c_1)}\, \gamma_{Cl\,(c_1)}\, c_1^2} + \log \frac{\gamma_{H(s)}\, \gamma_{OH\,(s)}\, a_{H_2O\,(c_1)}}{\gamma_{H(c_1)} \cdot \gamma_{OH(c_1)}\, a_{H_2O\,(s)}}\right]. \quad (57)$$

Wenn wir das erste Glied von (57) kennen, dann können wir

$$\frac{\gamma_H\, \gamma_{OH}}{a_{H_2O}}$$

oder $K_{\gamma\,(s)}$ in Salzlösungen im Verhältnis zu dem Wert in Lösungen von der Konzentration c_1 berechnen. Die elektromotorische Kraft der Ketten

$$Ag \mid AgCl \mid MCl\,(c + c_1) \mid M_xHg \mid MCl\,(c_1) \mid AgCl \mid Ag$$

lässt sich für *KCl NaCl* aus ihren Aktivitätskoeffizienten nach folgender Gleichung berechnen:

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1808 (1920).

$$\left.\begin{aligned} E_3 &= 0{\cdot}05915 \log \frac{\gamma_{M(c+c_1)}\,\gamma_{Cl(c+c_1)}\,(c+c_1)^2}{\gamma_{M(c_1)}\cdot\gamma_{Cl(c_1)}\cdot c_1^2} \\ &= 0{\cdot}1183 \log \frac{\gamma_{M(c+c_1)}\,\gamma_{Cl(c+c_1)}\,(c_1+c)}{\gamma_{M(c_1)}\cdot\gamma_{Cl(c_1)}\cdot c_1}\,. \end{aligned}\right\} \quad (58)$$

$E_1 + E_2 - E_3$ gibt uns jetzt die für die Berechnung von dem Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten des Wassers notwendige elektromotorische Kraft. Bei dieser Subtraktion muss angenommen werden, dass der Aktivitätskoeffizient von M^+ in einer MCl-Lösung mit der Konzentration $(c + c_1)$ denselben Wert in einer Lösung von c $MCl + c_1$ MOH besitzt, und dass das Entsprechende für Cl^- in Salz- und Salzsäurelösungen gilt. Diese Annahme ist sehr wahrscheinlich für Lösungen, wo c_1 klein ist, und wie wir später zeigen werden, können wir sie für höhere Konzentrationen direkt prüfen.

Es muss bemerkt werden, dass diese Methode zu einer Messung des Aktivitätskoeffizientenprodukts von Wasser führt und nicht des Aktivitätsprodukts des Wassers, da die Werte von c_1 verschwinden.

B. Die Berechnung.

Die elektromotorischen Kräfte von Ketten mit 0·1 mol. HCl und $NaCl$ oder KCl wurden einer Untersuchung von Harned[1]), und für Ketten mit 0·01 mol. HCl den Messungen von Harned und Brumbaugh[2]) entnommen, während die Werte für Ketten mit 0·01 mol. HCl in $NaCl$-Lösungen niemals vorher publiziert sind. Alle diese Werte sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9.

Die elektromotorische Kraft der Ketten:

$Hg \mid HgCl \mid MCl\,(c),\ HCl\,(c_1) \mid H_2 \mid HCl\,(c_1) \mid HgCl \mid Hg$ bei 25° C.

I. Kaliumchlorid.

c	E	$c + 0{\cdot}01$	E_1
0·0000	0·0000	0·01	0·0000
0·2018	0·02475	0·06	0·04125
0·5086	0·04162	0·11	0·05465
1·0346	0·05867	0·31	0·07723
2·134	0·08277	0·51	0·08930
3·309	0·10247	1·01	0·10723
		2·01	0·12915
		3·01	0·14608

[1]) Loc. cit.

[2]) Loc. cit.

II. Natriumchlorid.

c	E	$c+0.1$	E	$c+0.01$	E_1
0.0000	0.0000	1.243	0.06779	0.01	0.0000
0.1003	0.01600	1.871	0.08377	0.09	0.05229
0.2014	0.02519	2.078	0.08819	0.99	0.10997
0.3636	0.03655	2.094	0.08877	2.99	0.15572
0.5061	0.04311	2.711	0.10202		
0.6085	0.04756	3.202	0.11210		
0.9183	0.05854	3.726	0.12189		
1.023	0.06182				

Die EK der Hydroxydketten finden wir in Spalte 4 (Tabelle 7) und Spalte 7 (Tabelle 8). Die EK der reinen Salzketten wurden mit Hilfe der Gleichung (58) berechnet und sie sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Die erforderlichen Aktivitätskoeffizienten für *KCl* und *NaCl* wurden, wie wir schon vorher gezeigt haben, erhalten.

Tabelle 10.

Die elektromotorische Kraft der Ketten:

Hg | *HgCl* | *MCl* $(c+0.01)$ | M_xHg | *MCl* (0.01) | *HgCl* | *Hg* bei 25° C.

$(c+c_1)$	E_3 (*KCl*)	E_3 (*NaCl*)	$(c+c_1)$	E_3 (*KCl*)	E_3 (*NaCl*)
0.01	0.0000	0.0000	0.50	0.1842	0.1864
0.05	0.07782	0.07847	1.00	0.2156	0.21975
0.10	0.11052	0.11124	2.00	0.2486	0.2569
0.30	0.16110	0.16255	3.00	0.2698	0.2814

Um die zusammengehörigen Werte von E_1, E_2 und E_3 aus den Werten in den verschiedenen Tabellen zu finden, wurden ihre Kurven als Funktionen der Konzentrationen gezogen, und danach konnten die gesuchten Werte mit einem durchschnittlichen Fehler von etwa ± 0.15 Millivolt durch direkte Ablesung ermittelt werden. Die einzige Reihe, die ein wenig schwierig zu behandeln war, war die für Ketten mit 0.01 mol. *HCl* und *KCl*. Tabelle 11 ist eine Zusammenfassung für die Werte von E_1, E_2, E_3 und $E_1 + E_2 - E_3$ bei geraden Konzentrationen wie sie nach Ablesung an den Kurven erhalten wurden. Die letzte Grösse ist gegeben durch die Gleichung:

$$E_1 + E_2 - E_3 = 0{\cdot}05915 \log \frac{\dfrac{\gamma_H \gamma_{OH}}{a_{H_2O}}}{\dfrac{\gamma_{H(c_1)} \gamma_{OH(c_1)}}{a_{H_2O(c_1)}}} = 0{\cdot}05915 \log \frac{K_{\gamma(s)}}{K_{\gamma(c_1)}}.$$

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, nimmt das Verhältnis

$$\frac{K_{\gamma(s)}}{K_{\gamma(0{\cdot}01)}}$$

erst ab und geht dann durch ein Minimum, um wieder grösser zu werden. Da $K_{\gamma(0{\cdot}01)}$ konstant sein muss, gilt dies auch für $K_{\gamma(s)}$. Die Abweichung von a_{H_2O} von der Einheit ist sehr klein in verdünnten Lösungen und wir können hier ein ähnliches Benehmen wie für das Aktivitätskoeffizientenprodukt bei vielen starken Elektrolyten in Lösungen anderer Elektrolyte erkennen. Es soll auch bemerkt werden, dass $K_{\gamma(s)}$ kleiner in *NaCl*- als in *KCl*-Lösungen ist.

Für die Berechnung des absoluten Wertes von $K_{\gamma(s)}$ und des Aktivitätskoeffizienten des Wassers $\gamma_{(s)}$ oder $\sqrt{\gamma_H \gamma_{OH}}$ haben wir noch $K_{\gamma(0{\cdot}01)}$ zu bestimmen. Da diese Grösse sich in derselben Weise wie bei starken Elektrolyten in Lösungen anderer Elektrolyte zu ändern scheint, wollen wir die Annahme machen, dass sie bei der Salzkonzentration 0·01 mol. annähernd denselben Wert wie bei anderen starken Elektrolyten besitzt. Der Wert dieser Grösse ist kleiner in *NaCl*-Lösungen als in *KCl*-Lösungen und wir müssen darum annehmen, dass sie noch ein wenig kleiner bei 0·01 mol. ist. Diese Annahme ist vielleicht ein wenig fraglich, aber der Fehler ist wahrscheinlich nicht grösser als 1%. Für Konzentrationen niedriger als 0·01 mol. haben wir:

$$\log \gamma_{s(KCl)} = -0{\cdot}40 \cdot c^{1/2}, \tag{60}$$

$$\log \gamma_{s(NaCl)} = -0{\cdot}41 \cdot c^{1/2} \tag{61}$$

und bei 0·01 mol. wird also

$\gamma_{s(KCl)} = 0{\cdot}912$, $\gamma_{s(NaCl)} = 0{\cdot}910$, $K_{\gamma(KCl)} = 0{\cdot}832$ und $K_{\gamma(NaCl)} = 0{\cdot}828$.

Diese Gleichungen sind für verdünnte Lösungen gerechtfertigt, da es scheint, als ob der Aktivitätskoeffizient von ein-einwertigen Elektrolyten proportional der Quadratwurzel der Konzentration wäre. Die Grenzfunktion von Debye und Hückel ist $\log \gamma = -0{\cdot}495 \cdot c^{1/2}$. Aus Betrachtungen, die hier nicht erörtert werden sollen, scheint es, dass der Wert 0·495 etwas zu hohe Werte von γ bei 0·01 mol. gibt, und darum wurde der niedere Wert gewählt[1]).

[1]) Randall und Vanselow, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2418 (1924).

Tabelle 11. Das Verhältnis des Aktivitätskoeffizientenprodukts.

I. 0·01 mol. Säure-Base-Reihen.

$c + c_1$	E_1	E_2	E_3	$E_1 + E_2 - E_3$	$\frac{K_{\gamma(s)}}{K_{\gamma(0.01)}}$
			A. Kaliumchlorid		
0·01	0·0000	0·0000	0·0000	0·0000	1·000
0·02	0·0155	0·0149	0·0338	− 0·0034	0·876
0·03	0·0245	0·0236	0·0532	− 0·0051	0·820
0·05	0·0360	0·0348	0·0778	− 0·0070	0·761
0·10	0·0517	0·0498	0·1105	− 0·0090	0·704
0·20	0·0673	0·0646	0·1423	− 0·0104	0·667
0·30	0·0764	0·0732	0·1611	− 0·0113	0·644
0·50	0·0886	0·0841	0·1842	− 0·0115	0·639
0·75	0·0987	0·0933	0·2026	− 0·0106	0·662
1·00	0·1068	0·0998	0·2156	− 0·0090	0·704
2·00	0·1290	0·1178	0·2486	− 0·0018	0·932
3·00	0·1460	0·1312	0·2698	+ 0·0074	1·334
			B. Natriumchlorid		
0·01	0·0000	0·0000	0·0000	0·0000	1·000
0·02	0·0156	0·0149	0·0341	− 0·0036	0·869
0·03	0·0247	0·0236	0·0537	− 0·0054	0·810
0·05	0·0364	0·0346	0·0785	− 0·0075	0·752
0·10	0·0521	0·0495	0·1112	− 0·0096	0·688
0·20	0·0685	0·0642	0·1436	− 0·0109	0·654
0·30	0·0782	0·0728	0·1626	− 0·0116	0·637
0·50	0·0905	0·0839	0·1864	− 0·0120	0·628
0·75	0·1012	0·0928	0·2057	− 0·0117	0·634
1·00	0·1099	0·0993	0·2197	− 0·0105	0·663
2·00	0·1360	0·1164	0·2569	− 0·0045	0·839
3·00	0·1559	0·1276	0·2814	+ 0·0021	1·085

II. 0·1 mol. Säure-Base-Reihen.

$c + c_1$	E_1	E_2	E_3	$E_1 + E_2 - E_3$	$\frac{K_{\gamma(s)}}{K_{\gamma(0.1)}}$
			A. Kaliumchlorid		
0·1	0·0000	0·0000	0·0000	0·0000	1·000
0·2	0·0152	0·0142	0·0308	− 0·0014	0·945
0·4	0·0313	0·0293	0·0632	− 0·0026	0·904
0·6	0·0412	0·0383	0·0820	− 0·0025	0·907
0·8	0·0485	0·0446	0·0946	− 0·0015	0·943
1·1	0·0577	0·0519	0·1092	+ 0·0004	1·016
2·1	0·0801	0·0693	0·1410	0·0084	1·387
3·1	0·0968	0·0822	0·1609	0·0181	2·023
			B. Natriumchlorid		
0·1	0·0000	0·0000	0·0000	0·0000	1·000
0·2	0·0159	0·0142	0·0318	− 0·0017	0·936
0·4	0·0327	0·0293	0·0644	− 0·0024	0·911
0·6	0·0430	0·0384	0·0839	− 0·0025	0·907
0·8	0·0509	0·0446	0·0973	− 0·0018	0·932
1·1	0·0607	0·0522	0·1133	− 0·0004	0·984
2·1	0·0863	0·0685	0·1488	+ 0·0060	1·263
3·1	0·1082	0·0804	0·1761	0·0125	1·627

Die nach der hier entwickelten Methode berechneten Werte von $K_{\gamma(s)}$ finden wir in Spalte 2 von Tabelle 12. Um danach γ_s oder $\sqrt{\gamma_H \cdot \gamma_{OH}}$ zu erhalten, muss a_{H_2O} eliminiert werden. Es ist dies getan durch Korrektion der EK in Spalte 5 (Tabelle 11), nach derselben Methode, die wir schon früher verwendet haben. Spalte 3 (Tabelle 12) zeigt die Grösse dieser Korrektion, Spalte 4 (Tabelle 12) die korrigierten Werte von Spalte 5 (Tabelle 11), und Spalte 5 (Tabelle 12) gibt die Werte von γ_s.

Tabelle 12.

Die relative Gleichgewichtskonstante und das Ionenprodukt des Wassers in Kalium- und Natriumchloridlösungen.

I. 0·01 mol. Säure-Base-Ketten.

KCl					*NaCl*				
$(c+c_1)$	$K_{\gamma(s)}$	0·02568 $\ln \frac{p_{0\cdot01}}{p_s}$	E_4=0·1183 $\log \frac{\gamma_s}{\gamma_{0\cdot01}}$	γ_s	$(c+c_1)$	K_γ	0·02568 $\ln \frac{p_{0\cdot01}}{p_s}$	E_4=0·1183 $\log \frac{\gamma_s}{\gamma_{0\cdot01}}$	γ_s
0·01	0·832	0·00000	0·0000	0·912	0·01	0·828	0·00000	0·0000	0·910
0·02	0·729	0·00001	− 0·0034	0·854	0·02	0·7195	0·00001	− 0·0036	0·8485
0·03	0·682	0·000016	− 0·0051	0·826	0·03	0·671	0·000016	− 0·0054	0·819
0·05	0·633	0·000035	− 0·0070	0·796	0·05	0·623	0·000035	− 0·0075	0·789
0·10	0·586	0·000077	− 0·0091	0·764	0·10	0·570	0·000078	− 0·0097	0·752
0·20	0·555	0·000155	− 0·01055	0·743	0·20	0·5415	0·000157	− 0·01105	0·7335
0·30	0·536	0·000237	− 0·0115	0·729	0·30	0·527	0·000242	− 0·01185	0·7225
0·50	0·532	0·000405	− 0·0119	0·723	0·50	0·520	0·000414	− 0·0124	0·715
0·75	0·551	0·000604	− 0·0112	0·7335	0·75	0·525	0·000626	− 0·0123	0·716
1·00	0·586	0·000814	− 0·0098	0·754	1·00	0·549	0·000847	− 0·01135	0·729
2·00	0·775	0·001676	− 0·0034	0·854	2·00	0·695	0·001801	− 0·0063	0·805
3·00	1·110	0·002621	+ 0·0048	1·0015	3·00	0·898	0·002900	− 0·0008	0·895

II. 0·1 mol. Säure-Base-Ketten.

KCl					*NaCl*				
$(c+c_1)$	$K_{\gamma(s)}$	0·02568 $\ln \frac{p_{0\cdot01}}{p_s}$	E_4=0·1183 $\log \frac{\gamma_s}{\gamma_{0\cdot01}}$	γ_s	$(c+c_1)$	K_γ	0·02568 $\ln \frac{p_{0\cdot01}}{p_s}$	E_4=0·1183 $\log \frac{\gamma_s}{\gamma_{0\cdot01}}$	γ_s
0·1	0·586	0·00000	0·0000	0·764	0·1	0·570	0·00000	0·0000	0·752
0·2	0·553	0·000079	− 0·0015	0·742	0·2	0·5335	0·000082	− 0·0018	0·726
0·4	0·530	0·000243	− 0·00285	0·723	0·4	0·519	0·000250	− 0·00265	0·715
0·6	0·5315	0·000407	− 0·0029	0·722	0·6	0·517	0·000420	− 0·0029	0·711
0·8	0·553	0·000571	− 0·0021	0·7335	0·8	0·531	0·000591	− 0·0024	0·719
1·1	0·595	0·000821	− 0·0004	0·758	1·1	0·561	0·000859	− 0·00126	0·738
2·1	0·813	0·001691	+ 0·0067	0·871	2·1	0·720	0·001830	+ 0·0042	0·817
3·1	0·182	0·002636	+ 0·0155	1·022	3·1	0·927	0·002934	+ 0·0096	0·980

In Fig. 9 sind die Kurven für $K_{\gamma(s)}$ und $^{*}\gamma_s$ als Funktionen der Gesamtkonzentrationen gezogen. Die Wertereihen, die einerseits aus den 0·01 mol. und andererseits von den 0·1 mol. Säure- und Hydroxydketten berechnet sind, überdecken einander beinahe exakt. Mit zwei Ausnahmen bei höheren Konzentrationen sind die grössten Abweichungen von $\pm$ 0·15 Millivolt einen Fehler von $\pm$ 0·3 % entsprechend. Dies ist eine gute Bestätigung der Genauigkeit der Messungen, und die Übereinstimmung bestätigt auch die Richtigkeit der Methode. Es ist auch eine gute Prüfung der Annahme, dass das Metallion in den

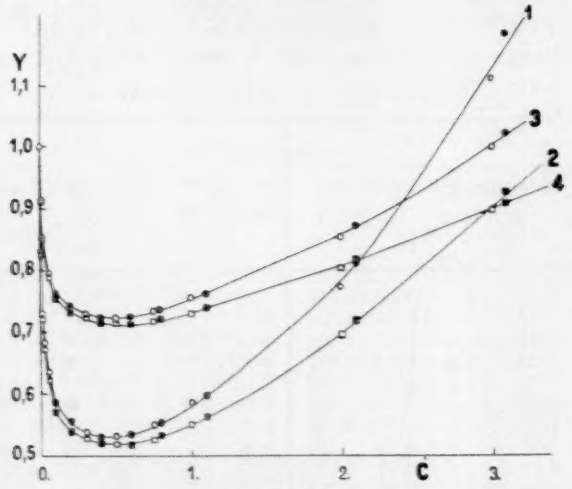

Fig. 9.
$1 = K_{\gamma(s)}(KCl)$. $2 = K_{\gamma(s)}(NaCl)$. $3 = \gamma(KCl)$. $4 = \gamma(NaCl)$.
○ □ 0·01 mol. Reihe. ⊗ ⊠ 0·1 mol. Reihe.

Alkalichloridketten und das Chlorion in den Säurechloridketten dieselbe Aktivität in einer reinen Chloridlösung bei derselben Konzentration besitzt. Diese Grössen können wir als durch eine reine thermodynamische Methode bestimmt betrachten und wir haben auch die gewöhnlichen Schwierigkeiten mit Flüssigkeitspotentialdifferenzen vermieden.

C. Das Ionenprodukt des Wassers.

Es ist jetzt einfach die Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzentration in diesen Salzlösungen zu berechnen. Nach der Dissoziationsgleichung des Wassers folgt:

$$K_{H_2O} = \frac{a_H a_{OH}}{a_{H_2O}} = \frac{\gamma_H \gamma_{OH} \cdot c_w^2}{a_{H_2O}},$$

da

$$c_H = c_{OH} = c_w = \sqrt{\frac{K_{H_2O} a_{H_2O}}{\gamma_H \cdot \gamma_{OH}}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{\gamma(s)}}}. \quad (62)$$

Mit den Werten für $K_{\gamma(s)}$ in Spalte 2 (Tabelle 12) und das Ionenprodukt K_{H_2O} können wir jetzt c_w erhalten. Für K_{H_2O} bei 25° sollen wir den Wert $1{\cdot}005 \cdot 10^{-14}$ verwenden. Dieser Wert folgt aus den Einzelpotentialen, die Lewis und Randall[1]) empfehlen. Die berechneten Werte von c_w in *KCl*- und *NaCl*-Lösungen sind in Tabelle 13 zu finden.

Tabelle 13.

Die Dissoziation des Wassers in *NaCl*- und *KCl*-Lösungen.

c	*KCl* $c_w \cdot 10^7$	*NaCl* $c_w \cdot 10^7$	c	*KCl* $c_w \cdot 10^7$	*NaCl* $c_w \cdot 10^7$
0·000	1·0025	1·0025	0·2	1·347	1·363
0·005	1·071	1·072	0·3	1·368	1·381
0·010	1·099	1·102	0·5	1·376	1·393
0·020	1·174	1·182	0·75	1·353	1·382
0·030	1·214	1·224	1·0	1·313	1·353
0·050	1·260	1·270	2·0	1·134	1·199
0·100	1·309	1·324	3·0	0·944	1·056

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, nimmt die Dissoziation des Wassers erst stark zu und passiert ein Maximum, um in konzentrierten Lösungen wieder abzunehmen. Weiter ist die Zunahme in *NaCl*-Lösungen eln wenig grösser als in *KCl*-Lösungen. Unsere Beobachtung steht ganz im Einklang mit der Theorie von Brönsted[2]), der zeigte, dass die schnelle Abnahme des Aktivitätskoeffizienten der Ionen bei einem schwachen Elektrolyt zu einer Zunahme der Dissoziation führen muss. Folglich muss die Dissoziation einer schwachen Säure, wie Essigsäure, zunehmen beim Zusatz eines Neutralsalzes, eine Folgerung, die schon von Arrhenius[3]) gezogen wurde aus Messungen der Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers in Essigsäurelösungen. Wie Brönsted hervorhebt, ist die Zunahme der Wasserdissoziation grösser als aus der Zunahme der Dielektrizitätskonstante des Mediums zu erwarten wäre.

Unsere Messungen scheinen die Hypothesen für verdünnte Lösungen von Arrhenius und Brönsted zu bestätigen, aber vorliegende Untersuchung ist eine beträchtliche Erweiterung ihrer Gesichtspunkte.

[1]) Thermodynamics, S. 434.

[2]) Journ. Chem. Soc. **119**, 574 (1921).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 197 (1899).

Die Messungen sind bis zu konzentrierten Lösungen weitergeführt; es ist gezeigt worden, dass die Dissoziation ein Maximum besitzt und dass *NaCl* immer grössere Einwirkung als *KCl* besitzt.

Die Werte in Tabelle 13 sind durch eine komplizierte Berechnung erhalten und die Fehler in unseren Annahmen und Messungen werden dadurch angehäuft, was eine gewisse Unsicherheit zur Folge hat. Bei der Berechnung des relativen Aktivitätskoeffizienten des Wassers in 0·01 mol. Lösungen wurden zwei Annahmen gemacht, einerseits, dass die Aktivität des Chlorions in *HCl-MCl*-Lösungen dieselbe wie in einer reinen Chloridlösung bei konstanter Gesamtkonzentration war, andererseits dass dasselbe für das Metallion in *MOH-MCl*-Lösungen gegenüber reinen Chloridlösungen gilt. Es ist gezeigt worden, dass diese Annahmen hinreichend genau sind, da die Kurven der 0·01 mol. und 0·1 mol. Reihen einander überdecken. Bei dem nächsten Schritt wurde angenommen, dass der Logarithmus der Quadratwurzel aus dem Produkt der Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoff- und Hydroxylions der Gleichungen (60) oder (61) folgt. Der berechnete Wert der Grösse γ_s wird dann 0·91 bei 0·01 mol. in Anwesenheit von *NaCl* oder *KCl* in guter Annäherung zu den Werten für andere, starke Elektrolyte derselben Konzentration, aber unsere Annahme ist doch fraglich, und dieser Wert sollte vielleicht ein wenig niedriger sein. Endlich beeinflusst ein Fehler in K_{H_2O} des reinen Wassers die relative Grösse aller Werte in Tabelle 13.

Nachdem diese Messungen und Berechnungen ausgeführt waren, haben wir gefunden, dass E. Schreiner[1]) zu ähnlichen Resultaten in bezug auf die Dissoziation des Wassers in *KCl*-Lösungen gelangt ist. Gemäss seiner Berechnungen, die auf die Theorie von Bjerrum über die Hydratation der Ionen gegründet sind, besitzt das Wasser ein Dissoziationsmaximum bei 0·5 mol. *KCl*, und bei 2·1 mol. sollte die Dissoziationskonstante wieder den Anfangswert des reinen Wassers passieren. Unsere Resultate zeigen eine auffallende Übereinstimmung mit diesen Voraussagungen. Schreiner berechnet die maximale Erhöhung zu 60%, während wir 40% gefunden haben.

V. Individuelle, thermodynamisch bestimmte Eigenschaften der Ionen.

Als ein Resultat früherer Untersuchungen wurden einige Folgerungen in Hinsicht auf die individuellen Aktivitätskoeffizienten der Ionen einiger der einfachsten Elektrolyte und des Wasserstoffions in

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **135**, 333 (1924).

gewissen Chloridlösungen gezogen, und aus den zur Verfügung stehenden Messungen an elektromotorischen Kräften wurden die individuellen Aktivitätskoeffizienten von H^+, Li^+, Na^+, K^+ in Lösungen ihrer Chloride und H^+- und OH^--Ionen in Chloridlösungen berechnet. Wir sollen jetzt diese früheren Resultate mit unseren, die wir eben besprochen haben, vergleichen.

A. Einige allgemeine thermodynamische Beziehungen.

Um die nachfolgende Diskussion einleuchtend zu machen, ist es wichtig, erst einige Beziehungen zwischen den behandelten thermodynamischen Grössen kurz wieder zu erwähnen. Sind $\overline{F}_1$, a_1 und $\overline{F}_2$, a_2 die partielle freie Energie und Aktivität eines Elektrolyten in zwei Lösungen mit den Konzentrationen c_1 und c_2 bzw. folgt aus der Definition der Aktivität:

$$\overline{F}_2 - \overline{F}_1 = RT \ln \frac{a_2}{a_1}. \tag{63}$$

Die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette $E_1 - E_2$ oder ΔE bei konstanter Temperatur und Druck ist gegeben durch:

$$\boldsymbol{NF\Delta E = \overline{F}_2 - \overline{F}_1 = (-\Delta \overline{F})}.$$

Diese beiden Gleichungen zeigen uns, dass die Änderung in der partiellen freien Energie eines Ions oder Elektrolyten bei der Wanderung von einer Konzentration zu einer anderen proportional der elektromotorischen Kraft einer Konzentrationskette mit dem Elektrolyt bei diesen zwei Konzentrationen ist. Demnach ist die Behauptung, dass die elektromotorische Kraft der Ionen in bezug auf eine ausgewählte Standardkonzentration ein spezifisches Benehmen oder Additivität zeigt, identisch mit demselben Satz für die relative partielle freie Energie oder für die Logarithmen der Aktivitäten in bezug auf dieselbe Standardkonzentration.

Die Beziehungen zwischen dem Aktivitätskoeffizient und dem osmotischen Koeffizient von van't Hoff zeigen auch eine ähnliche Gleichwertigkeit. Sie können für verschiedene Fälle durch eine einfache thermodynamische Behandlung dargelegt werden. Für unsere Zwecke sollen wir den Aktivitätskoeffizient als Funktion der Konzentration durch folgende Gleichung bestimmt betrachten:

$$\log \gamma = -\beta \cdot c^{\alpha'} + \alpha \cdot c, \tag{64}$$

wo α, β, α' Konstanten sind. Mit dieser Gleichung und (46) erhalten wir dann den van't Hoff-Faktor i:

$$i = 2 - \frac{4{\cdot}606 \cdot \beta \cdot \alpha'}{\alpha' + 1} \cdot c^{\alpha'} + 2{\cdot}303 \cdot \alpha \cdot c. \tag{65}$$

Bei einem ein-einwertigen Elektrolyt ist der osmotische Koeffizient[1] φ als $\frac{i}{2}$ definiert und darum wird nach (65):

$$\varphi = 1 - \frac{2{\cdot}303 \cdot \beta \cdot \alpha'}{\alpha' + 1} \cdot c^{\alpha'} + \frac{2{\cdot}303}{2} \cdot \alpha \cdot c . \qquad (66)$$

Mit den Gleichungen (64) und (66) erhalten wir die Beziehung zwischen $(1 - \varphi)$ und $\ln \gamma$:

$$1 - \varphi = -\frac{\alpha'}{\alpha' + 1} \ln \gamma - \left(\frac{1}{2} - \frac{\alpha'}{\alpha' + 1}\right) \cdot 2{\cdot}303 \cdot \alpha \cdot c . \qquad (67)$$

Nach den Messungen von Brönsted und La Mer[2], Randall und Vanselow[3] und den theoretischen Betrachtungen von Debye und Hückel[4] ist α' gleich 0·5 und darum wird:

$$(1 - \varphi) = -\frac{1}{3} \ln \gamma - \frac{1}{6} \cdot 2{\cdot}303 \cdot \alpha \cdot c . \qquad (68)$$

Nach Brönsted konnen wir diese Gleichung bei verdünnten Lösungen etwas vereinfachen:

$$(1 - \varphi) = -\frac{1}{3} \cdot \ln \gamma .$$

Der van't Hoff-Koeffizient bei einem ein-einwertigen Elektrolyt ist gleich $(i - 1)$, woraus folgt:

$$2\,(1 - \varphi) = 1 - \gamma_0 .$$

Mit dieser Gleichung ist dann leicht die Beziehung zwischen $(1 - \gamma_0)$ und $\ln \gamma$ zu finden.

B. Folgerungen für die Eigenschaften der einfachsten Ionen.

In der klassischen Dissoziationstheorie von Arrhenius und van't Hoff wurde angenommen, dass die thermodynamischen Koeffizienten der beiden Ionen eines ein-einwertigen Elektrolyten identisch seien. Diese Annahme hat nicht die notwendige Prüfung ihrer Wahrheit erhalten und es ist auch nicht wie für partielles Volumen, partielle spezifische Wärme und andere Grössen ein Grund, a priori für die Annahme von gleich grossen osmotischen Koeffizienten, partieller freier Energie oder Aktivitätskoeffizienten zu sehen. Jedes Ion muss

[1] Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 321 (1919); Brönsted, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 761 (1920).

[2] Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 555 (1924).

[3] Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2418 (1924).

[4] Physik. Zeitschr. **24**, 185 (1923).

seinen eigenen spezifischen Aktivitätskoeffizient haben und wir können also Gleichung (64) in folgender Weise schreiben:

$$\left.\begin{aligned}\log \gamma_1 &= -\beta_1 \cdot c^{1/2} + \alpha_1 \cdot c \\ \log \gamma_2 &= -\beta_2 \cdot c^{1/2} + \alpha_2 \cdot c\end{aligned}\right\}, \qquad (64\,a)$$

wo die Index 1 und 2 die beiden Ionen bezeichnen.

Es ist von Mac Innes[1]) gezeigt worden, dass in verdünnten Lösungen einige Ionen ein additives Leitvermögen haben (das Leitvermögen wird definiert als $\eta^{0.7} \cdot \lambda \cdot u$, wo η die Viskosität, λ Leitfähigkeit und u Überführungszahl bezeichnen). Er schloss daraus, dass in verdünnten Lösungen von *HCl* und *KCl* das Chlorion bei derselben Konzentration in den beiden Lösungen dieselbe Aktivität besitzt und machte auch die Annahme, dass in verdünnten Lösungen von *KCl* das *K*-Ion und das *Cl*-Ion gleiche Aktivität haben. Nach dem Vorhergesagten ist der Schluss von Mac Innes gleichwertig mit dem Prinzip der Additivität der relativen partiellen freien Energie oder der Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten. Zeugnis für oder gegen muss durch Messungen einer thermodynamisch bestimmten Eigenschaft beigebracht werden.

Aus Messungen an passend gewählten Ketten haben Harned[2]) und Harned und Brumbaugh[3]) gefunden, dass die Potentiale von *K*-, *Na*-, *Li*-, *Ca*-, *Sr*-, *Ba*- und *Cl*-Ionen mit grosser Wahrscheinlichkeit additiv sind. Andererseits ist neulich von Brönsted gezeigt worden, dass das Additivitätsprinzip für KNO_3 und $NaNO_3$-Lösungen oder andere Lösungen mit zusammengesetzten Ionen nicht gelten kann. Es muss bemerkt werden, dass aus diesem Prinzip folgt, dass die Konstanten in (64a) spezifische Konstanten für die verschiedenen Ionen sind und unabhängig von der Anwesenheit anderer Ionen in der Lösung. Es ist nicht gedacht worden, dass dies genau wahr bei allen Konzentrationen für irgendein Ion ist, sondern wir sind, wie wir jetzt zeigen wollen, durch unsere Betrachtungen dazu geführt worden, es als eine erste Annäherung anzusehen.

C. Allgemeine Methode der Untersuchung und experimenteller Nachweis.

Da wir die Messungen von Ketten sehr verschiedener Arten zu behandeln haben und Flüssigkeitspotentiale besprechen müssen, ist es

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1086 (1919); **43**, 1217 (1921).
[2]) Loc. cit.
[3]) Loc. cit.

notwendig, die Sache etwas ausführlich vorzulegen. Wir wollen erst einige Ketten betrachten.

Typus I:

$$H_2 \mid HCl\,(0{\cdot}1) \mid HgCl \mid Hg \qquad \boldsymbol{E}' \text{ ist positiv}$$

Typus II:

$$H_2 \mid HCl\,(0{\cdot}1), MCl\,(c) \mid HgCl \mid Hg \qquad \boldsymbol{E}'' \text{ ist positiv, } < \boldsymbol{E}'.$$

Durch Substraktion (II) — (I) erhalten wir

Typus III:

$Hg \mid HgCl \mid HCl\,(0{\cdot}1), MCl\,(c) \mid H_2 \mid HCl\,(0{\cdot}1) \mid HgCl \mid Hg$ $\quad \boldsymbol{E}_{HCl}$ ist positiv, woraus folgt die Kettenreaktion:

$$HCl\,(0{\cdot}1)\,[MCl\,(c)] = HCl\,(0{\cdot}1)\,.$$

Da $\boldsymbol{E}_{HCl}$ positiv ist, ist die Reaktion von links nach rechts von einer Abnahme der partiellen freien Energie begleitet und muss darum spontan in dieser Richtung gehen. Die Grösse von $\boldsymbol{E}_{HCl}$ bei 25° in bezug auf die Ionenaktivitäten ist gegeben durch:

$$\boldsymbol{E}_{HCl} = 0{\cdot}05915 \log \frac{a_{H\,(s)}\, a_{Cl\,(s)}}{a_{H\,(0{\cdot}1)}\, a_{Cl\,(0{\cdot}1)}}.$$

Bei der Kettenreaktion werden H- und Cl-Ionen übergeführt und wir teilen darum $\boldsymbol{E}_{HCl}$ in den zwei Teilen $\boldsymbol{E}_H$ und $\boldsymbol{E}_{Cl}$ gemäss:

$$\boldsymbol{E}_H = 0{\cdot}05915 \log \frac{a_{H\,(s)}}{a_{H\,(0{\cdot}1)}}$$

$$\boldsymbol{E}_{Cl} = 0{\cdot}05915 \log \frac{a_{Cl\,(s)}}{a_{Cl\,(0{\cdot}1)}}.$$

$\boldsymbol{E}_H$ ist die elektromotorische Kraft der Ketten:

$$H_2 \mid HCl\,(0{\cdot}1) \parallel HCl\,(0{\cdot}1), MCl\,(c) \mid H_2\,,$$

wo die Elimination des Flüssigkeitspotentials in irgendeiner Weise durch den Doppelstrich angegeben ist. Die nächste Annäherung zu der Messung einer solchen Kette ist erhalten worden durch Verwendung von gesättigter KCl-Lösung als Zwischenlösung. Wir erhalten dann folgende Kette:

Typus IV:

$$H_2 \mid HCl\,(0{\cdot}1) \mid KCl\,(\text{ges.}) \mid HCl\,(0{\cdot}1), MCl\,(c) \mid H_2 \qquad \boldsymbol{E}_{H\,(\text{ges.})}.$$

Je kleiner die Differenz der Flüssigkeitspotentiale wird, je kleiner wird auch die Differenz zwischen $\boldsymbol{E}_H$ und $\boldsymbol{E}_{H\,(\text{ges.})}$.

Aus Messungen von Ketten dieser Art mit KCl, $NaCl$ und $LiCl$ wurde gefunden, dass wenn wir $\boldsymbol{E}_{H\,(\text{ges.})}$ von $\boldsymbol{E}_{HCl}$ subtrahieren, wir bei derselben Konzentration von Salz und Säure immer dasselbe Resultat erhalten. Dies führt zu den Schlussfolgerungen, dass einerseits

die Summe der Flüssigkeitspotentiale in Ketten der vierten Art klein war (wahrscheinlich niemals grösser als 2 Millivolt) und andererseits, dass das Chlorion in Lösungen mit diesen Chloriden in 0·1 mol. *HCl* unabhängig von der Natur der Kationen immer dieselbe Aktivität besitzt. Wie wir schon gezeigt haben, müssen dann auch die relative partielle freie Energie oder die Potentialwerte für *KCl*, *NaCl* und *LiCl* in bezug auf 0·1 mol. *HCl* additiv sein. Neulich haben Harned und Brumbaugh ein ganz ähnliches Verhalten für $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $BaCl_2$ gefunden und das Additivitätsprinzip gilt also auch für diese zweiwertigen Chloride.

Unsere Messungen sind aus zwei Gründen alle mit konzentrierten Lösungen ausgeführt. Erstens war es zu erwarten, dass die Veränderungen der Flüssigkeitspotentiale bei Lösungen mit 0·1 mol. *HCl* kleiner als in sehr verdünnten Lösungen waren, zweitens, dass wenn wir zeigen können, dass unser Prinzip für konzentrierte Lösungen nur annähernd gültig sei, es doch in verdünnten mit hoher Wahrscheinlichkeit gelten müsste. Das Resultat zeigte aber eine unerwartet gute Annäherung auch in Lösungen mit der hohen Konzentration von 3 mol.

Eine andere wichtige Sache wurde auch beobachtet. Mac Innes und Parker haben einige Ketten folgender Art gemessen:

Typus V:

$$Hg \mid HgCl \mid KCl\,(c) \mid K_xHg \mid KCl\,(c) \mid HgCl \mid Hg \quad \boldsymbol{E}_{KCl}.$$

Die Kettenreaktion entspricht der Überführung der Ionen von *KCl*. Die elektromotorische Kraft ist gegeben durch:

$$\boldsymbol{E} = 0{\cdot}05915 \log \frac{a_{K\,(c_1)}\, a_{Cl\,(c_1)}}{a_{K\,(c_2)}\, a_{Cl\,(c_2)}}.$$

Setzen wir $a_K = a_{Cl}$ wird $\boldsymbol{E}_K = \boldsymbol{E}_{Cl} = \frac{1}{2}\boldsymbol{E}_{KCl}$. In der früheren Untersuchung wurde gefunden, dass zwischen den Konzentrationen 0·1 mol. und 3·0 mol. $\boldsymbol{E}_{HCl} - \boldsymbol{E}_{H\,(ges.)}$ sehr nahe gleich $\frac{1}{2}\boldsymbol{E}_{KCl}$ war, woraus geschlossen wurde, dass die von Mac Innes gemachte Annahme der Gleichheit von $\boldsymbol{E}_K$ und $\boldsymbol{E}_{Cl}$ eine gute Annäherung zur Wahrheit sei. Die Tabellen, wo diese Berechnungen zusammengefasst sind, sollen hier nicht wiedergegeben werden, um aber eine weitere Verfeinerung unserer Theorie, die Berücksichtigung der Flüssigkeitspotentiale, klar zu machen, werden wir ein anderes Verfahren einführen.

Wir können unsere Erfahrungen in zwei Postulate zusammenfassen:

I. Die relative partielle freie Energie oder die elektromotorische Kraft der Ionen von *KCl*, *NaCl* und *LiCl* in bezug auf eine gegebene Konzentration sind additiv.

II. E_K ist gleich E_{Cl}.

Die Werte von E_{Cl} wurden durch Halbierung von E_3 in Tabelle 11 erhalten. Die Subtraktion dieser Werte von E_1 in derselben Tabelle liefert E_H in Tabelle 14. In Fig. 10 sind die Werte von E_H in Millivolt gegen die Salzkonzentrationen neben den korrespondierenden Werten für $E_{H\,(ges.)}$, die auch in Tabelle 14 zu finden sind, eingezeichnet. Die Differenz zwischen der ganz gezogenen und der gestrichelten Kurve ist niemals grösser als 2·5 Millivolt.

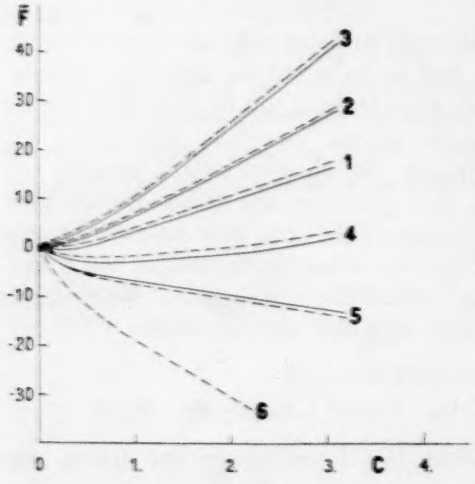

Fig. 10.

Elektromotorische Kräfte von Wasserstoff- und Hydroxylionen in ein-einwert. Chloridlösungen.

1 = E_H *HCl* (0·1), *KCl* (c).
2 = E_H *HCl* (0·1), *NaCl* (c).
3 = E_H *HCl* (0·1), *LiCl* (c).
4 = E_{OH} *KOH* (0·1), *KCl* (c).
5 = E_{OH} *NaOH* (0·1), *NaCl* (c).
6 = E_{OH} *KOH* (0·1), *LiCl* (c).

Neulich haben Michaelis und Mizutani[1]) einige Messungen an Wasserstoffketten mit *KCl* und *NaCl* in 0·01 mol. *HCl*-Lösungen ausgeführt. Es wurde gefunden, dass die elektromotorische Kraft in bezug auf 0·01 mol. erst eine Abnahme zeigte, um nach einem Minimum bei wachsender Salzkonzentration wieder grösser zu werden. Bei der Verwendung unserer Daten in Tabelle 14 erhalten wir mit den zwei Postulaten für *KCl* eine ähnliche Kurve, die mit der gemessenen eine Differenz von etwa 1 bis 1·5 Millivolt zeigt. Die Kurven sind bei höheren Konzentrationen parallel. Eine ähnliche Übereinstimmung wurde auch für *NaCl* gefunden.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 68 (1924).

Tabelle 14.

Berechnete elektromotorische Kräfte einiger Ionen in bezug auf 0·1 mol.

$c+0{\cdot}1$	$E_K = E_{Cl}$	E_{Na}	$E_{H(KCl)}$	$E_{H(NaCl)}$	$E_{H(LiCl)}$	$E_{OH(KCl)}$	$E_{OH(NaCl)}$
0·1	0·0000	0·0000	0·0000	0·0000	0·0000	0·0000	0·0000
0·2	0·0154	0·0164	— 0·0002	0·0005	0·0007	— 0·0012	— 0·0022
0·4	0·0316	0·0328	— 0·0003	0·0011	0·0016	— 0·0023	— 0·0035
0·6	0·0410	0·0429	0·0002	0·0020	0·0031	— 0·0027	— 0·0045
0·8	0·0473	0·0500	0·0012	0·0036	0·0053	— 0·0027	— 0·0054
1·1	0·0546	0·0587	0·0031	0·0061	0·0088	— 0·0027	— 0·0065
2·1	0·0705	0·0783	0·0096	0·0158	0·0240	— 0·0012	— 0·0098
3·1	0·0804	0·0957	0·0164	0·0278	0·0400	0·0017	— 0·0148

Elektromotorische Kräfte von Wasserstoff- und Hydroxylionen in bezug auf 0·1 m aus Kettenmessungen mit *KCl* als Zwischenlösung.

KCl		*NaCl*		*LiCl*		*KCl*		*NaCl*	
$c+0{\cdot}1$	$E_{H(\text{ges.})}$	$c+0{\cdot}1$	$E_{H(\text{ges.})}$	$c+0{\cdot}1$	$E_{H(\text{ges.})}$	$c+0{\cdot}1$	$E_{OH(\text{ges.})}$	$c+0{\cdot}1$	$E_{OH(\text{ges.})}$
0·100	0·0000	0·100	0·0000	0·100	0·0000	0·100	0·0000	0·100	0·0000
0·302	0·0003	0·301	0·0011	0·301	0·0020	0·362	— 0·0013	0·572	— 0·0044
0·509	0·0012	0·505	0·0030	0·461	0·0036	0·627	— 0·0015	1·043	— 0·0071
1·035	0·0033	1·023	0·0070	0·604	0·0052	1·457	— 0·0009	1·545	— 0·0094
2·134	0·0111	2·120	0·0176	0·828	0·0070	2·267	0·0004	2·016	— 0·0107
3·31	0·0192	3·202	0·0300	1·121	0·0106	3·380	0·0044	2·558	— 0·0120
				1·200	0·0122				
				1·580	0·0166				
				2·185	0·0248				
				2·636	0·0337				

Ehe wir zu einer Diskussion der Kurven in Fig. 10 übergehen, wollen wir einige andere Tatsachen, die aus den Messungen mit Hydroxydketten abgeleitet sind, besprechen. Die Ketten:

Typus VI:

$H_2 \mid MOH\,(0{\cdot}1),\ MCl\,(c) \mid M_xHg \mid MOH\,(0{\cdot}1) \mid H_2$ $\quad E_{MOH}$ ist positiv, liefern bei der Kettenreaktion eine Überführung von *MOH*:

$$MOH\,(s) + H_2O\,(0{\cdot}1) = MOH\,(0{\cdot}1) + H_2O\,(s)\,.$$

Ihre elektromotorischen Kräfte sind gegeben durch:

$$E_{MOH} = 0{\cdot}05915 \log \frac{a_{M(s)}\, a_{OH(s)}\, a_{H_2O(0{\cdot}1)}}{a_{M(0{\cdot}1)}\, a_{OH(0{\cdot}1)}\, a_{H_2O(s)}}\,.$$

E_M ist zu erhalten aus den Ketten:

Typus VII:

$M_xHg \mid MOH\,(0{\cdot}1) \parallel MOH\,(0{\cdot}1),\ MCl\,(c) \mid M_xHg$ $\quad E_M$ ist positiv.

Diese Ketten überführen bei der Reaktion das M-Ion. Wird E_M von E_{MOH} subtrahiert, erhalten wir E_{OH}, die mit der Kette:

$$H_2 \mid MOH\,(0{\cdot}1),\ MCl\,(c) \parallel MOH\,(0{\cdot}1) \mid H_2$$

korrespondiert und ihre Kettenreaktion ist:

$$OH^-\,(s) + H_2O\,(0{\cdot}1) = OH^-\,(0{\cdot}1) + H_2O\,(s)\,.$$

Wenn E_{OH} negativ ist, muss $a_{OH\,(0{\cdot}1)}$ grösser als $a_{OH\,(s)}$ sein und die Reaktion geht von rechts nach links. Durch Vernachlässigung von Flüssigkeitspotentialdifferenzen gilt dasselbe auch für die Ketten:

Typus VIII:

$$H_2 \mid MOH\,(0{\cdot}1),\ MCl\,(c) \mid \text{ges. } KCl \mid MOH\,(0{\cdot}1) \mid H_2\,.$$

Mittels unserer Postulate können wir jetzt E_K und E_{Na} aus den Zahlen der Tabelle 11 berechnen. Die Subtraktion dieser Werte von E_{KOH} und E_{NaOH} liefert E_{OH} in KCl- und $NaCl$-Lösungen. Die berechneten Werte sind in Tabelle 14 zu finden und geben die ganz gezogenen Kurven in Fig. 10. Glücklicherweise gibt es in der früheren Abhandlung einige verhältnismässig genaue Messungen an Ketten der achten Art mit diesen Lösungen und einer gesättigten KCl-Lösung als Zwischenlösung. Diese Messungen sind in Tabelle 14 auf Molarkonzentrationen umgerechnet und repräsentieren die gestrichelten Kurven in Fig. 10. Diese Werte von E_{OH} sind gegeben durch die Gleichung:

$$E_{OH} = 0{\cdot}05915 \log \frac{a_{OH\,(s)}\, a_{H_2O\,(0{\cdot}1)}}{a_{OH\,(0{\cdot}1)}\, a_{H_2O\,(s)}},$$

da wir die Korrektion für die Wasseraktivität nicht angebracht haben. Wie in dem Fall mit Salzsäureketten liegen die ganz gezogenen und die gestrichelten Kurven einander sehr nahe. Ihre Maximaldifferenz ist etwa 1·5 Millivolt. Wir haben also jetzt zwei vollständige Messungsreihen, die zugunsten unserer Postulate sind. Die Wahrscheinlichkeit, dass diese Übereinstimmung ganz zufällig sei, muss in der Tat sehr gering sein. Da aber schon eine Differenz von einem Millivolt einen Fehler von 4 % im Aktivitätskoeffizienten eines Ions bedeutet, können wir nicht sagen, dass die Postulate genau wahr sind. Weitere Diskussion von Flüssigkeitspotentialen wird wahrscheinlich Licht in diese Frage werfen.

Obgleich wir ein hinreichendes Zeugnis haben, dass die Flüssigkeitspotentialdifferenzen bei unseren Messungen klein waren, gibt es keinen Grund anzunehmen, dass sie Null sind. In den Salzsäureketten:

$$H_2 \mid HCl\,(0{\cdot}1) \mid KCl \text{ ges.} \mid HCl\,(0{\cdot}1),\ MCl\,(c) \mid H_2$$

besitzt das *Na*- oder *Li*-Ion eine geringere Beweglichkeit als das *Cl*-Ion und ihre Einführung muss also die gesättigte *KCl*-Lösung negativ in bezug auf die Salzsäurelösung aufladen und geringe Flüssigkeitspotentialdifferenzen von links nach rechts in der Kette verursachen. Die „wahre" elektromotorische Kraft der Ketten ohne Zwischenlösung sollte also ein wenig niedriger sein als die gemessene. In Fig. 10 sehen wir auch, dass die Werte für die gesättigten *KCl*-Ketten immer etwas grösser als die berechneten sind.

Die elektromotorischen Kräfte der Ketten:

$$H_2 \mid MOH\,(0{\cdot}1),\ MCl\,(c) \mid KCl \text{ ges.} \mid MOH\,(0{\cdot}1) \mid H_2$$

sind durch die gestrichelten Kurven 4 und 5 in Fig. 10 repräsentiert. Auch hier muss die Einführung eines Salzes die elektromotorische Kraft erhöhen und die berechneten Werte niederer als die gemessenen sein. Dies ist als wahr gefunden für *NaOH* in konzentrierten *NaCl*-Lösungen, aber nicht für *KOH*-*KCl*-Lösungen. Bezüglich dieser Kurven sollte auch bemerkt werden, dass sie in beiden Reihen bis zu etwa 0·5 mol. divergieren, um danach beinahe parallel zu laufen. Es war dies in Übereinstimmung mit den Berechnungen von Flüssigkeitspotentialen nach den Gleichungen von Planck und Henderson zu erwarten. Da diese Potentiale immer eine Funktion des Logarithmus für das Verhältnis zwischen zwei Konzentrationen sind, ist es leicht zu sehen, dass die Änderungen am kleinsten sind, wo dieses Verhältnis sich wenig ändert. Die experimentelle Bestätigung ist aus dem folgenden zu ersehen. In Fig. 11 sind die Kurve 2 in Fig. 10 neben die Kurve für eine Reihe von Messungen an den Ketten:

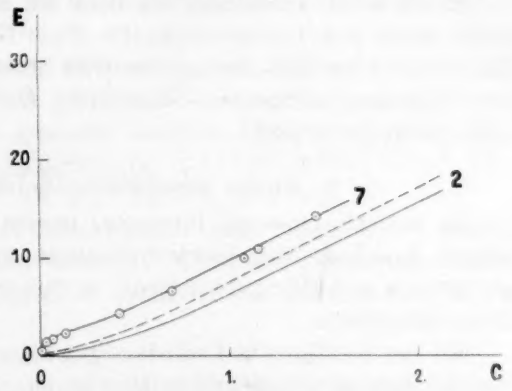

Fig. 11.

7 = Elektromotorische Kraft der Ketten:
$H_2 \mid HCl\,(0{\cdot}1) \mid HCl\,(0{\cdot}1)\ NaCl\,(c) \mid H_2$.
2 = [*HCl* (0·1), *NaCl* (*c*)), Fig. 10.

$$H_2 \mid HCl\,(0{\cdot}1) \mid HCl\,(0{\cdot}1),\ NaCl\,(c) \mid H_2\,.$$

Nach der ersten Einführung von *NaCl* in die *HCl*-Lösung steigt die Abweichung der gemessenen elektromotorischen Kraft von dem berechneten Wert sehr schnell, um aber bei höheren Salzkonzentra-

tionen als 0·2 mol. beinahe konstant zu werden. Diese Messungen wurden mit ruhenden Lösungen ausgeführt und können eine Differenz von etwa 1 Millivolt nach anderen Methoden gemessen zeigen. Andere Resultate ähnlicher Natur sind beobachtet worden, aber dies Beispiel ist hinreichend für unsere Diskussion.

Als Resultat der Messungen von Amalgamketten mit Hydroxyden bei Anwesenheit von Salzen haben wir viele Gründe, zu glauben, dass unsere Postulate für *K*, *Na*, *Li* und *Cl* in ein-einwertigen Lösungen, für *Ca*, *Sr*, *Ba* und *Cl* in zwei-einwertigen Lösungen sehr nahe wahr sind. Wir haben gezeigt, dass das Additivitätsprinzip für diese Ionen auch bei höheren Konzentrationen angenähert gilt, und es muss dann in verdünnten Lösungen in ein exaktes Grenzgesetz übergehen.

Es ist nicht wahrscheinlich, dass die Aktivitäten der *K*- und *Cl*-Ionen exakt gleich gross sind. Da diese Grössen eine Funktion der Dimensionen des Ions sind, müssen sie beinahe gleich gross sein, weil ihre Volumina und gemäss Washburn auch ihre Hydratationszahlen nahe gleich gross sind.

D. Einige theoretische Betrachtungen.

Es ist von grösstem Interesse, unsere Resultate im Lichte der jetzigen Ansichten über Elektrolytlösungen zu betrachten. Der Theorie von Debye und Hückel[1]) folgend, wollen wir unsere Resultate etwas näher diskutieren.

Mit der Annahme von vollständiger Dissoziation folgt gemäss ihrer Theorie, dass alle Ionen einen Beitrag zu dem elektrischen Potential liefern und die Abweichungen von den Idealgesetzen durch das elektrische Feld verursacht werden. Sie erhalten mit dieser Annahme für verdünnte Lösungen eine allgemeine Grenzgleichung für $(1 - \varphi)$, die für $\log \gamma$ folgende Gleichung gibt:

$$\log \gamma = -0{\cdot}351\, w\sqrt{\nu \cdot c},$$

wo w der Valenzfaktor des Elektrolyten und ν die Gesamtzahl der *Cr*-Ionen bei der Dissoziation eines Mols sind. Für ein-einwertige Elektrolyte erhalten wir dann:

$$\log \gamma = -0{\cdot}495 \cdot c^{1/2}.$$

Debye und Hückel haben auch für konzentrierte Lösungen eine Gleichung abgeleitet, die wir für ein-einwertige Elektrolyte in folgender Form schreiben können:

$$\log \gamma = -0{\cdot}495 \cdot c^{1/2} + \alpha_2 \cdot c - \beta_2 \cdot c^{3/2} + \gamma_2 c^2 - \cdots.$$

[1]) Loc. cit.

Die charakteristische Konstante in dieser Theorie ist die mittlere Ionenentfernung, bis auf die jedes Ion sowohl den positiven als auch den negativen Ionen sich nähern kann. Die Konstanten α_2, $\beta_2 \ldots$ sind Funktionen der Mittelwerte von den Summen dieser mittleren Entfernungen der Kationen und Anionen. Die mittleren Entfernungen sind verschieden für verschiedene Ionen und ihre Eigenschaften müssen daher individuell sein. Die mittlere Entfernung eines gegebenen Ions in einer Lösung mit verschiedenen anderen Ionen muss von der Natur dieser Ionen abhängig sein. Auf den ersten Blick sollte also die Theorie nicht zu dem Additivitätsprinzip führen. Wir wollen untersuchen, unter welchen Bedingungen die Theorie sich dem Additivitätsprinzip anpasst.

Wir nehmen an, dass die Radien einiger einfachen Ionen wie *K*, *Cl*, *Na* und *Li* sich wie 1 : 1 : 2 : 4 verhalten, und berechnen daraus die Verhältnisse der mittleren Entfernungen des Chlorions in den drei Chloridlösungen. Wenn die Oberflächen der Ionen unabhängig von dem Ladungszeichen sich einander berühren können, erhalten wir:

$$a_{Cl\,(KCl)} : a_{Cl\,(NaCl)} : a_{Cl\,(LiCl)} = 1 : 1{\cdot}25 : 1{\cdot}75$$
$$a_K : a_{Na} : a_{Li} = 1 : 1{\cdot}75 : 3{\cdot}25 .$$

Es ist aber sehr unwahrscheinlich, dass Ionen mit demselben Zeichen einander berühren können. Wenn die gegenseitige Entfernung der Chlorionen dreimal so gross als ihr Durchmesser ist, erhalten wir:

$$a_{Cl\,(KCl)} : a_{Cl\,(NaCl)} : a_{Cl\,(LiCl)} = 1 : 1{\cdot}125 : 1{\cdot}375 .$$

Mit der jetzigen Unsicherheit unserer Flüssigkeitspotentiale wäre es schwierig, eine Differenz von dieser Grösse in a sicher zu beurteilen. Wenn wir unsere Postulate auf andere Ionen als die allereinfachsten auszudehnen versuchen, stossen wir unmittelbar auf Schwierigkeiten. Der Aktivitätskoeffizient von *NaCl* ist grösser als der von *KCl*, während *KOH* einen grösseren Koeffizient als *NaOH* besitzt, und die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten können darum nicht additiv sein. Das ist vielleicht in der Weise zu deuten, dass *NaOH* ein schwächerer Elektrolyt als *KOH* ist. Wenn wir die Aktivitätskoeffizienten, anstatt mit den analytischen Konzentrationen, mit den in irgendeiner Weise erhaltenen wahren, dividieren könnten und die Vergleichung bei derselben wahren Gesamtkonzentration geschähe, wäre es möglich, dass die Anomalie verschwände. Viele spezifische Eigentümlickeiten von Verbindungen höherer Ordnungen in Salzlösungen sind von Brönsted[1]) gefunden worden. Er führt diese Eigentümlich-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 761 (1920); **44**, 877 (1922) usw.

keiten zurück auf die Wirkungen der positiven und negativen Ionen aufeinander. Wenn diese elektrostatische Wirkung der Ionenladungen die Bildung von elektrisch neutralen Paaren verursacht, wird die Zahl unabhängiger Ionen verringert.

Zusammenfassung.

1. Die Thermodynamik der Aktivitätsfunktion ist besprochen worden.

2. Die Messungsmethode einer Kette mit strömendem Amalgam ist beschrieben.

3. Messungen bei 25° C. von folgenden Ketten sind wiedergegeben:

$$H_2 \mid NaOH\,(c_2) \mid Na_xHg \mid NaOH\,(c_1) \mid H_2,$$

$$H_2 \mid NaOH\,(c_1),\ NaCl\,(c) \mid Na_xHg \mid NaOH\,(c_1) \mid H_2,$$

$$H_2 \mid KOH\,(c_1),\ KCl\,(c) \mid K_xHg \mid KOH\,(c_1) \mid H_2.$$

4. Mit Hilfe dieser Messungen und der Resultate früherer Untersuchungen sind der Aktivitätskoeffizient, das Produkt der Aktivitätskoeffizienten und die Dissoziation des Wassers in Lösungen von *NaCl* und *KCl* berechnet worden.

5. Bei wachsender Salzkonzentration nimmt die Dissoziation erst schnell zu, wie Arrhenius und später auch Brönsted vorausgesagt hatten. Diese Untersuchung zeigt aber, dass die Zunahme bald zu einem Stillstande kommt und die Dissoziation bei weiterer Einführung von Salz abnimmt.

6. Die individuellen Eigenschaften von einfachen Ionen in konzentrierten Lösungen sind in dem Lichte der Resultate und der Theorie von Debye und Hückel behandelt worden.

Der Verfasser wünscht seinen aufrichtigen Dank Herrn Gösta Åkerlöf auszusprechen, auf dessen Anregung hin diese Abhandlung geschrieben wurde und der sie freundlichst übersetzt hat.

Philadelphia, Pa, U. S. A., University of Pennsylvania.

Bemerkungen über die Kristallstruktur von Thalliumchlorür und Thalliumbromür.

Von

Gulbrand Lunde.

(Eingegangen am 8. 6. 25.)

Über die Kristallstruktur der einwertigen Thalliumverbindungen liegt bis jetzt nur eine Arbeit von Davey und Wick[1]) vor, die bei Thalliumchlorür ein Gitter vom Cäsiumchloridtypus gefunden haben mit der Würfelkante $a_0 = 3{\cdot}85$ Å.

Es wurden für die vorliegende Arbeit Debye-Scherrer-Diagramme von Thalliumchlorür und Thalliumbromür aufgenommen unter Anwendung einer Hadding-Siegbahn-Metallröntgenröhre mit Kupferantikathode. Als Kamera diente das von Hadding[2]) beschriebene Modell mit einer etwa 1 mm breiten, 6 mm hohen und 60 mm langen Spaltblende.

Der effektive Kameradurchmesser war durch mehrere Aufnahmen von reinstem Natriumchlorid bestimmt worden. Die Substanzen wurden in zylindrischen Gelatinehülsen mit einem inneren Durchmesser von 1·1 mm angebracht.

Die Belichtungsdauer betrug $1^1/_2$ Stunden bei 38 Kilovolt und 18 Milliamp. Bei der Berechnung der Diagramme wurde von dem gemessenen Abstand $2d$ der Aussenkanten zweier gleichwertiger Linien die Stäbchendicke $s = 1{\cdot}1$ mm in Abzug gebracht[3]).

Von dem erhaltenen rohen Glanzwinkel wurde eine konstante, empirische Korrektionsgrösse K abgezogen, die so gewählt wurde, dass der gemeinsame Faktor x der Sinusquadrate keinen systematischen Gang mehr zeigte[4]).

Den Berechnungen wurden die Wellenlängen

$$CuK_\alpha = 1{\cdot}539 \text{ Å}; \quad CuK_\beta = 1{\cdot}389 \text{ Å}$$

zugrunde gelegt.

---

[1]) Phys. rev. **17**, 403 (1921).

[2]) Zeitschr. f. Physik **3**, 369 (1920).

[3]) Hadding, Zentralbl. f. Min. 1921, S. 631.

[4]) V. M. Goldschmidt und L. Thomassen, Vid. Selsk. Skr. 1923, Nr. 2, S. 6; O. Pauli, Zeitschr. f. Krist. **56**, 591.

Die Präparate wurden durch Fällung hergestellt und bei 110° getrocknet.

Tabelle 1. Thalliumchlorür.

Effektiver Kameradurchmesser: $D = 57.58$ mm. Korrektion: $K = 0.15°$.

Nr.	$2d - s$	sin φ		$\sin^2\varphi = q \cdot x$	Indizes	Intensität	
		beob.	ber.			beob.	ber.
1	23.7	0.2009	0.2006	$1 \cdot 0.04036$	100	m	4.3
2	30.0	0.254	0.256	$2 \cdot 0.03224$	β 110	s	2.6
3	33.7	0.2843	0.2836	$2 \cdot 0.04042$	110	st st st	10
4	37.1	0.313	0.314	$3 \cdot 0.03259$	β 111	?[1]	0.4
5	41.3	0.3469	0.3474	$3 \cdot 0.04012$	111	s	1.7
6	42.9	0.360	0.362	$4 \cdot 0.03238$	β 200	s s s	0.3
7	48.05	0.4012	0.4011	$4 \cdot 0.04023$	200, β 210	st	3.0
8	54.1	0.4484	0.4485	$5 \cdot 0.04021$	210, β 211	st st	4.1
9	59.8	0.4918	0.4913	$6 \cdot 0.04031$	211	st st st	5.2
10	62.3	0.511	0.512	$8 \cdot 0.03259$	β 220	s s	0.5
11	66.6	0.542	0.543	$9 \cdot 0.03265$	β {300 / 221	s s s	0.4
12	69.9	0.5658	0.5673	$8 \cdot 0.04003$	220, β 310	st st	2.7
13	75.0	0.6017	0.6017	$9 \cdot 0.04022$	{300 / 221, β 311	st st	1.5
14	79.8	0.6343	0.6342	$10 \cdot 0.04024$	310	st st st	3.2
15	84.4	0.6646	0.6653	$11 \cdot 0.04015$	311	m	1.1
16	86.3	0.677	0.677	$14 \cdot 0.03270$	β 321	s s	1.1
17	89.1	0.6943	0.6948	$12 \cdot 0.04017$	222	s	0.9
18	94.0	0.7243	0.7231	$13 \cdot 0.04034$	320	s	1.2
19	98.5	0.7505	0.7504	$14 \cdot 0.04023$	321, β {322 / 410	st st st	5.6
20	101.8	0.769	0.767	$18 \cdot 0.03285$	β {330 / 411	?[1]	0.8
21	107.9	0.8016	0.8022	$16 \cdot 0.04016$	400, β 420	s s	0.9
22	113.1	0.8277	0.8269	$17 \cdot 0.04029$	{322 / 410, β 421	m	2.7
23	118.2	0.8515	0.8509	$18 \cdot 0.04028$	{330 / 411, β 332	st st	5.0
24	123.3	0.8739	0.8742	$19 \cdot 0.04018$	331	s	1.2

Tabelle 1 gibt die Resultate der Ausmessung und Berechnung des Films von Thalliumchlorür. Zur Berechnung des Faktors der quadratischen Form wurden nur die α-Linien benutzt, und die Linien Nr. 21 und 12 nicht berücksichtigt, letztere wegen der Koinzidenz mit der relativ starken β-Linie (310); ferner wurde jeder Messung ein Gewicht proportional q beigelegt. Man erhält die Gleichung:

$$\sin^2\varphi = 0.04024\ (h^2 + k^2 + l^2),$$

woraus sich die Kantenlänge des Elementarwürfels ergibt zu $a_0 = 3.837$ Å.

Dieser Wert stimmt mit dem von Davey und Wick erhaltenen $a_0 = 3.85$ Å gut überein. Hieraus berechnet man die Zahl der im

[1] Einseitig.

Elementarwürfel enthaltenen Moleküle und erhält, wenn für die Dichte des Thalliumchlorürs 7·02 (Lamy) gesetzt wird und für das Molekulargewicht 239·9 $N = 1{\cdot}03$. Es liegen keine Gründe vor, N grösser als 1 anzunehmen.

Aus der Kantenlänge erhält man umgekehrt die Dichte, bei 18° (Temperatur bei der Aufnahme) $D = 6{\cdot}965$.

Wo eine β-Linie mit einer α-Linie zusammenfällt, ist der berechnete Wert für $\sin\varphi$ für die α-Linie zu verstehen.

Es bedeutet bei den beobachteten Intensitäten: st st st ausserordentlich stark, st st sehr stark, m mittelstark, s schwach, s s sehr schwach, s s s ausserordentlich schwach.

Die Intensitäten sind für ein kubisch körperzentriertes Gitter (Cäsiumchloridtypus), Raumgruppe (1a, 1b[1]) ausgerechnet. Für die Berechnung wurde die übliche Formel

$$J = \frac{(A^2 + B^2)\cdot s}{(h^2 + k^2 + l^2)} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{2\cos\varphi}$$

zugrundegelegt, wo $(A^2 + B^2)$ den Strukturfaktor bedeutet, s die Häufigkeit der reflektierenden Fläche. Im vorliegenden Falle nimmt der Strukturfaktor für alle Flächen die Form $(A^2 + O) = (N_{Tl} \pm N_{Cl})^2$ an, wo unter N die Elektronenzahl des betreffenden Ions zu verstehen ist. Wo die Summe der Indizes der betreffenden Fläche eine ungerade Zahl ist, erhält man $A = N_{Tl} - N_{Cl}$, für diejenigen mit gerader Summe $A = N_{Tl} + N_{Cl}$. Die Intensitäten der β-Linien wurden mit $^1/_4$ des Betrages der α-Linien unter Berücksichtigung des Winkels in Rechnung gesetzt. Wo eine β-Linie mit einer α-Linie zusammenfällt, setzt sich die berechnete Intensität aus der Summe der beiden zusammen. Die Intensität der (110) α-Reflektion ist willkürlich gleich 10 gesetzt, und die übrigen Werte daraufhin umgerechnet.

Die Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Intensitäten ist eine sehr gute, und der bereits von Davey und Wick[2]) festgelegte Gittertypus ist damit bestätigt worden. Wir erhalten für die einzelnen Ionen die Positionen

$$Tl' \quad [000] \qquad Cl' \quad [\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}].$$

Es liegen keine Gründe vor, das Thalliumchlorür nicht als Ionengitter aufzufassen. Die für ein Atomgitter berechneten Intensitäten unterscheiden sich aber wegen der Grösse der Atome so wenig von

[1]) R. W. G. Wyckoff, The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space-Group, Washington 1922.

[2]) Loc. cit.

denen des Ionengitters, dass eine Entscheidung auf diesem Wege nicht getroffen werden kann.

Tabelle 2. Thalliumbromür.

Effektiver Kameradurchmesser: $D = 57.40$ mm. Korrektion: $K = 0.50°$.

Nr.	$2d - s$	$\sin\varphi$ beob.	$\sin\varphi$ ber.	$\sin^2\varphi = q \cdot x$	Indizes	Intensität beob.	Intensität ber.
1	23.3	0.1905	0.1939	1 · 0.03726	100	s s	1.5
2	29.5	0.246	0.248	2 · 0.03107	β 110	s	2.5
3	32.9	0.2743	0.2743	2 · 0.03762	110	st st st	10
4	36.3	0.302	0.303	3 · 0.03054	β 111	s s s	0.2
5	40.4	0.3364	0.3321	3 · 0.03773	111	s s	0.6
6	41.9	0.348	0.350	4 · 0.03040	β 200	s s	0.6
7	46.75	0.3869	0.3879	4 · 0.03763	200, β 210	st	2.4
8	51.4	0.425	0.429	6 · 0.03010	β 211	} st	1.4
9	52.4	0.4321	0.4337	5 · 0.03748	210		1.0
10	57.9	0.4756	0.4750	6 · 0.03770	211	st st st	5.2
11	60.4	0.494	0.496	8 · 0.03057	β 220	s s	0.5
12	64.7	0.526	0.525	9 · 0.03083	β { 221 / 300	?	0.1
13	67.7	0.5489	0.5485	8 · 0.03766	220, β 310	st	2.6
14	72.4	0.5825	0.5818	9 · 0.03771	{ 221 / 300	s	0.6
15	76.9	0.6140	0.6133	10 · 0.03770	310	st st	3.0
16	81.0	0.6418	0.6432	11 · 0.03745	311	s s	0.6
17	82.9	0.654	0.655	14 · 0.03059	β 321	s	1.1
18	85.5	0.6713	0.6718	12 · 0.03756	222	s	0.9
19	89.8	0.6987	0.6993	13 · 0.03755	320	s s	0.3
20	94.3	0.7262	0.7257	14 · 0.03766	321	st st st	4.7
21	97.1	0.743	0.743	18 · 0.03064	β { 330 / 411	s s	0.8
22	102.6	0.7740	0.7758	16 · 0.03744	400, β 420	s s	1.0
23	107.3	0.7992	0.7996	17 · 0.03757	{ 322 / 410, β 421	s s	0.8
24	111.9	0.8226	0.8228	18 · 0.03760	{ 330 / 411, β 332	st st st	4.3
25	116.4	0.8442	0.8454	19 · 0.03751	331	s s s	0.4
26	119.3	0.857	0.858	24 · 0.03057	β 422	s s	0.8
27	121.4	0.8664	0.8673	20 · 0.03757	420	st st	2.8

In Tabelle 2 sind die Resultate der Berechnung des Thalliumbromürfilms angegeben. Es gilt hier dasselbe wie oben für Thalliumchlorür gesagte. Bei der Berechnung des gemeinsamen Faktors x wurden die schlecht zu messenden sehr schwachen α-Linien Nr. 1, 3, 19, 22 und 25 nicht berücksichtigt, ebenfalls nicht die Linie Nr. 9, da sie von der nahen β-Linie Nr. 8 schwer zu trennen war. Für die quadratische Form erhält man die Gleichung

$$\sin^2\varphi = 0.03761 \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$$

und hieraus die Kantenlänge des Elementarwürfels $a_0 = 3.968$ Å.

Die Zahl der Moleküle ergibt sich zu

$$N = 1{\cdot}01,$$

wenn für die Dichte $D = 7{\cdot}54$ (Keck) gesetzt wird und für das Molekulargewicht 284·3. Die Dichte aus der Würfelkantenlänge berechnet ergibt sich zu

$$D = 7{\cdot}463 \text{ bei } 18°.$$

Die Übereinstimmung der beobachteten Intensitäten mit den berechneten ist gut, und die Struktur des Thalliumbromürs ebenfalls als kubisch körperzentriert festgelegt.

P. Niggli[1]) hat in einer zusammenfassenden Arbeit über „Kristallstruktur und Atombau" auf die grosse Übereinstimmung der Molekularvolumina der Thallo- und Rubidiumverbindungen hingewiesen, sofern sie dieselbe Struktur aufwiesen.

Dagegen zeigen die Halogenverbindungen ein abweichendes Verhalten, wie ja zu erwarten ist, da für die Rubidiumhalogenide eine andere Struktur gefunden wurde (Steinsalztypus, mit Ausnahme von Rubidiumfluorid).

Molekularvolumina.

	Cl'	Br'	$(NO_3)'$	$(ClO_4)'$
Tl' . . .	34·4	38·1	47·9	62·1
Rb'. . .	43·1	49·2	47·3	61·3

Ein Vergleich der Ionenabstände der Halogenverbindungen (Tabelle 3) zeigt, dass das Thalliumchlorür das Rubidiumchlorid um ein geringes übertrifft, während das Thalliumbromür wieder einen etwas kleineren Abstand aufweist als die Rubidiumverbindung. In der Tat wird dieses Resultat leicht verständlich bei gleichzeitiger Betrachtung der einwertigen Kupfer- und Silberhalogeniden (Tabelle 4).

Tabelle 3. Ionenabstände.

	Na'	K'	Rb'	Tl'	Cs'
Cl'	2·81	3·13	3·29	3·32	3·54
Differenz . .	*0·17*	*0·17*	*0·17*	*0·12*	*0·18*
Br'	2·98	3·30	3·46	3·44	3·72

[1]) Zeitschr. f. Krist. **56**, 12 (1921).

Tabelle 4. Ionenabstände.

	Cl'		Br'		J'
Cu' . . .	2·38	0·14	2·52	0·12	2·64
Ag' . . .	2·77	0·11	2·88	− 0·05	2·83
Tl' . . .	3·32	0·12	3·44		—

Während die Differenzen der Ionenabstände zwischen den Chloriden und Bromiden der Alkalimetalle einen konstanten Wert aufweisen, zeigen die schwerlöslichen Cupro-, Silber- und Thallohalogenide ein abweichendes Verhalten, und zwar sind die Differenzen hier erheblich kleiner. Nach K. Fajans ist ja die Schwerlöslichkeit gerade durch die Grösse der Deformation bedingt, und es kommt somit die grosse Ähnlichkeit in den Löslichkeitsverhältnissen der Thallo- und Silberhalogeniden in der gleich grossen Deformation des Anions deutlich zum Ausdruck. Die Gitterdimensionen der kubischen Modifikation von TlJ dürften höchstwahrscheinlich von den für $TlBr$ gefundenen nicht sehr verschieden sein.

Herrn Professor Dr. V. M. Goldschmidt auf dessen Veranlassung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich für die wertvollen Ratschläge die er mir während der Durchführung zuteil werden liess, meinen besten Dank aussprechen.

Oslo, Mineralog. Institut der Universität.
Juni 1925.

Thermodynamik der Chinhydronelektroden; die chemische Konstante des Wasserstoffs.

Von

Erling Schreiner.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 5. 25.)

1. Einleitung.

Nach drei Richtungen hin schien mir die hier mitgeteilte Untersuchung von einiger Bedeutung zu sein.

Die Methoden zur Messung von Wasserstoffionenkonzentrationen bzw. Aktivitäten beanspruchen noch immer ein grosses Interesse, sowohl in wissenschaftlicher wie in praktischer Hinsicht. Bezüglich dieser Methoden hat bekanntlich E. Biilmann[1]) einen sehr wichtigen Fortschritt gemacht bei der Einführung der Chinhydronelektrode; diese hat sich in der letzten Zeit bei mehreren Untersuchungen der verschiedensten Gebiete gut eingebürgert. — Trotzdem dass es als bewiesen angesehen werden muss, dass die von Biilmann[1]) beschriebene ungesättigte Elektrode wie die gesättigten Elektroden nach Sörensen[2]) und Biilmann[3]) vollständig reversibel arbeiten, schien es mir jedoch verlockend, erstens diese Elektroden möglichst exakt thermodynamisch zu behandeln, um ihre volle Anwendbarkeit womöglich noch mehr sicherzustellen[4]). Von diesem Gesichtspunkte aus dürfte die Untersuchung von von einer gewissen messpraktischen Bedeutung sein.

Zweitens schien es mir von prinzipieller Bedeutung zu sein, zur Anwendung der Thermodynamik bei Affinitätsstudien in der organischen

---

[1]) Ann. de Chimie **15**, 109 (1921).

[2]) Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet **14**, Nr. 14 (1921).

[3]) Ann. de Chimie **16**, 321 (1921).

[4]) An dieser Stelle möchte ich bemerken, dass ich den Äusserungen meines ehemaligen Lehrers C. Drucker betreffend meiner früheren Verwendungen der Chinhydronelektrode nur mit Mühe folgen und nicht zustimmen kann. Es würde aber meiner Meinung nach viel zu weit führen, und wohl die Leser dieser Zeitschrift nicht interessieren, auf die verschiedenen Punkte, die Herr Drucker anlässlich meiner Messungen in seiner Abhandlung bespricht [Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 1, (1924)], einzugehen.

Chemie etwas beizutragen. Ich möchte in dieser Verbindung darauf hinweisen, dass Bjilmann[1]) neulich die Wichtigkeit exakter Affinitätsstudien für das tiefere Verständnis der Gesetze organischer Reaktionen hervorgehoben hat.

Drittens dürfte die vorliegende Arbeit einen Beitrag zur Anwendung und Verifikation des Nernstschen Wärmetheorems bilden. — Bei den Reaktionen, die sich bei der Kombination einer der gesättigten Chinhydronelektroden mit der Wasserstoffelektrode abspielen, treten nur das Chinhydron und dessen Komponenten in festem Zustande auf und der Wasserstoff bildet den einzigen Bestandteil der Gasphase. Bei Kenntnis der Wärmetönung der betreffenden Reaktionen — am genauesten liessen sich diese elektrochemisch bestimmen — und der spez. Wärmen der festen Substanzen dürften die erwähnten Reaktionen dazu geeignet sein die wahre chemische Konstante des Wasserstoffs zu bestimmen, da ja die spez. Wärme des Wasserstoffs von sehr tiefen Temperaturen ab bekannt ist. Oder unter Verwendung des theoretischen Wertes der chemischen Konstante liessen sich umgekehrt aus den erwähnten thermischen Daten die Affinitäten der betreffenden Reaktionen der galvanischen Elemente bzw. deren Spannungen vorausberechnen. Thermodynamisch dürfte diese Untersuchung also insofern von Interesse sein, weil bis jetzt nur eine rein chemische Reaktion zur Berechnung der wahren chemischen Konstante des Wasserstoffs herangezogen wurde[2]), nämlich die Reduktion des Quecksilberoxyds mittels Wasserstoff zu Quecksilber und Wasser, welche beiden letzten Substanzen zunächst flüssig auftreten. Bezüglich der Berechnung bedeutet dies insofern eine Komplikation als die Umrechnung auf den festen Zustand erfolgen muss. Später wurde die chemische Konstante des Wasserstoffs mittels dem Verdampfungsgleichgewicht von Bakhuyzen[3]) und von Simon[4]) bestimmt.

Im folgenden liess sich durch Messungen von drei Elektrodenkombinationen drei Bestimmungen der wahren chemischen Konstante des Wasserstoffs ausführen. In Anschluss an diese Berechnungen wurde die sogenannte normale chemische Konstante des Wasserstoffs berechnet, die sich unter Voraussetzung von thermischer Zweiatomigkeit

---

[1]) Trans. Faraday Soc. **19**, Nr. 57 (1924).

[2]) Kohner und Winternitz, Physik. Zeitschr. **15**, 393, 645 (1914); siehe auch Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 150 (1918).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 57 (1924).

[4]) Zeitschr. f. Physik **15**, 307 (1923); siehe auch Eucken, Zeitschr. f. Physik **29**, 14 (1924).

des Wasserstoffs bis zu dem abs. Nullpunkte ergibt. Im letzten Kapitel finden sich die Resultate einiger kalorimetrischer Bestimmungen der betreffenden Reaktionswärmen, die aus den neu bestimmten Verbrennungswärmen von Chinhydron, Hydrochinon und Chinon hervorgingen. Diese Messungen sowie die Bestimmungen einiger Lösungswärmen wurden von E. Berner[1]) an der technischen Hochschule in Trondhjem ausgeführt.

2. Wärmetabellen.

Ich führe zunächst die zur exakten Anwendung des Nernstschen Theorems notwendigen Tabellen an, enthaltend die Daten der spez. Wärmen, des gesamten und des freien Wärmeinhalts der reagierenden festen Substanzen: Chinhydron, Chinon und Hydrochinon. Dabei wurden die Tabellen graphisch in derselben Art und Weise aufgestellt wie diejenigen von H. Miething[2]); der Wasserstoff wurde ebenso behandelt um möglichst gleichartig hervorzugehen. — Es bedeuten c_p spez. Wärme, C_p Molekularwärme und C_p' die mittlere Atomwärme der festen Stoffe; es ist also $n\,C_p' = C_p$ wenn n die Anzahl Atome pro Molekul bedeutet. Diese Zahl ist in den Tabellen angegeben. Weiter bedeuten[3]):

$$U' - U_0' = \int_0^T C_p'\,dT = E' \tag{1}$$

und

$$A' - A_0' = -\,T\int_0^T \frac{\int_0^T C_p'\,dT}{T^2}\,dT = -\,F' \tag{2}$$

bzw. die Differenzen der gesamten und der freien Energie oder des Wärmeinhalts zwischen den Temperaturen T und dem absoluten Nullpunkt.

Die spez. Wärmen des Chinhydrons und dessen Komponenten wurden auf meine Veranlassung von Fr. Lange[4]) im physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin gemessen. Der Temperaturver-

[1]) Herrn Dozent E. Berner spreche ich an dieser Stelle meinen besten Dank aus für das liebenswürdige Entgegenkommen und die sorgfältige Mühe in der Ausführung dieser Messungen.

[2]) Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmeinhalts fester Körper. Abh. d. Bunsengesellschaft Nr. 9 (1920).

[3]) Mit den Bezeichnungen von Nernst: Grundlagen des neuen Wärmesatzes, ist $E = U - U_0$ und $F = A_0 - A$.

[4]) Siehe Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 350 (1924). Herrn Dr. Lange sowie Herrn Dr. Günther danke ich für freundliches Entgegenkommen; gleichfalls benutze ich hier die Gelegenheit dem Institutsvorsteher Herrn Professor Dr. Bodenstein bestens zu danken.

lauf dieser drei Stoffe zeigt den früher von Simon[1]) gefundenen charakterischen linearen Verlauf der spez. Wärmen (vielatomiger) organischer Verbindungen zwischen etwa 100° und 300° abs. (Fig. 1). Jedoch scheint Hydrochinon, besonders nach dem Verlauf der Messwerte bei den höchsten Temperaturen zu urteilen, eine kleine Durchbiegung der Kurve bei etwa 200° abs. zu zeigen; leider fehlen aber Messpunkte für diese Substanz zwischen 110° und 230°. Gestützt wird aber die Durchbiegung der Kurve bei Hydrochinon durch das ähnliche Verhalten

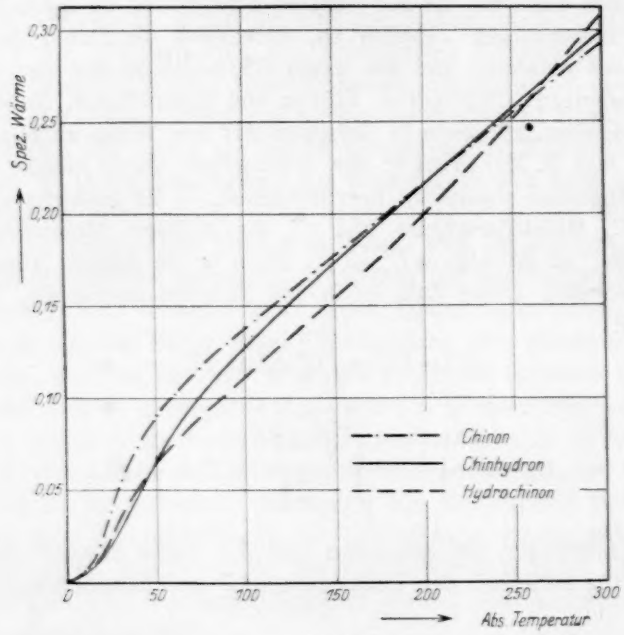

Fig. 1.

von z. B. Harnstoff, Benzol und Traubenzucker. Simon deutet dieses Resultat durch das Abklingen einer Schwingung mit sehr hoher Schwingungszahl; es liegt dann nahe an die beiden Hydroxylwasserstoffe des Hydrochinons zu denken, da das Chinon dasselbe Verhalten nicht aufweist.

Es zeigt sich auch bei diesen drei organischen Verbindungen, wie in den von Simon untersuchten Fällen, dass das T^3-Gesetz der spez. Wärmen nach Debye bei den Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs nicht zum Vorschein kommt. Um einigermassen sicher die spez. Wär-

[1]) Ann. d. Physik **68**, 241 (1922).

Tabelle 1. Die Werte von $a = \frac{c_p}{T^2} \cdot 10^5$ für Chinon, Hydrochinon und Chinhydron bei den tiefsten Temperaturen.

Chinon $a = 6{\cdot}3$			Hydrochinon, $a = 4{\cdot}0$			Chinhydron, $a = 3{\cdot}3$		
T	c_p	a	T	c_p	a	T	c_p	a
21·95	0·0302	6·27	28·14	0·0314	3·97	20·59	0·0138	3·26
27·88	0·0474	6·10	34·58	0·0417	3·49	27·60	0·0264	3·47
25·57	0·0671	5·30	44·12	0·0557	2·86	34·42	0·0388	3·28

Tabelle 2. Die spez. Wärmen für Chinon, Hydrochinon und Chinhydron zwischen $T = 10°$ und 300°.

T	Chinon c_p	Hydrochinon c_p	Chinhydron c_p
10	(0·006)	(0·004)	(0·003)
20	(0·025)	(0·016)	(0·013)
30	0·054	0·035	0·030
40	0·074	0·050	0·047
50	0·090	0·064	0·065
60	0·101	0·075	0·080
70	0·112	0·086	0·095
80	0·121	0·095	0·107
90	0·130	0·104	0·118
100	0·138	0·113	0·128
110	0·145	0·122	0·137
120	0·153	0·130	0·147
130	0·161	0·138	0·156
140	0·169	0·146	0·164
150	0·176	0·155	0·173
160	0·184	0·164	0·182
170	0·192	0·173	0·190
180	0·200	0·183	0 199
190	0·208	0·192	0·208
200	0·216	0·201	0·216
210	0·223	0·211	0·224
220	0·231	0·221	0·233
230	0·239	0·231	0·241
240	0·247	0·242	0·249
250	0·255	0·253	(0·257)
260	0·263	0·265	(0·266)
270	0·271	0·276	(0·274)
280	0·278	(0·288)	(0·283)
290	0·286	(0·299)	(0·291)
300	(0·294)	(0·310)	(0·300)

men auf den abs. Nullpunkt zu extrapolieren, habe ich nach dem Quadrate der Temperatur linear extrapoliert. Ähnlich wie von Simon gefunden zeigt sich nämlich, dass mit Annäherung die Relation $c_p \cdot 10^5 = aT^2$ bei den tiefsten Messtemperaturen gilt. Selbst wenn das T^3-Gesetz bei noch tieferer Temperaturen zur Geltung kommt habe ich

Tabelle 3.
Atomwärme, gesamter und freier Wärmeinhalt von Chinon.

$$\left[{}^1/_{12}\, C_6 H_4 O_2 = \frac{108{\cdot}032}{12} = 9{\cdot}0027 \text{ g.}\right]$$

T	C_p'	$U'-U_0'$	$\frac{A_0'-A'}{T}$	$A_0'-A'$	T	C_p'	$U'-U_0'$	$\frac{A_0'-A'}{T}$	$A_0'-A'$
10	(0·05)	(0·3)	(0·009)	(0·09)	160	1·66	157·3	1·050	168·0
20	(0·23)	(1·6)	0·039	(0·78)	170	1·73	174·2	1·111	188·9
30	0·49	5·3	0·091	2·73	180	1·80	191·8	1·171	210·8
40	0·67	11·2	0·156	6·24	190	1·87	210·2	1·229	233·5
50	0·81	18·5	0·230	11·5	200	1·94	229·3	1·287	257·4
60	0·91	27·1	0·305	18·3	210	2·01	249·0	1·343	282·0
70	1·02	36·6	0·380	26·6	220	2·08	269·5	1·399	307·8
80	0·09	47·2	0·479	38·3	230	2·15	290·6	1·454	334·4
90	1·17	58·4	0·563	50·7	240	2·22	312·5	1·509	362·2
100	1·24	70·5	0·656	65·6	250	2·30	335·1	1·560	390·0
110	1·31	83·2	0·726	79·9	260	2·37	358·4	1·613	419·4
120	1·38	96·6	0·794	95·3	270	2·44	382·3	1·665	449·6
130	1·45	110·7	0·860	118·8	280	2·50	407·1	1·717	480·8
140	1·52	125·6	0·925	129·5	290	2·57	432·5	1·769	513·0
150	1·58	141·1	0·988	148·2	300	(2·65)	(458·6)	(1·820)	(546·0)

Tabelle 4. Atomwärme, gesamter und freier Wärmeinhalt von Hydrochinon.

$$\left[{}^1/_{14}\, C_6 H_4 O_2 \cdot H_2 = \frac{110{\cdot}048}{14} = 7{\cdot}8606 \text{ g.}\right]$$

T	C_p'	$U'-U_0'$	$\frac{A_0'-A'}{T}$	$A_0'-A'$	T	C_p'	$U'-U_0'$	$\frac{A_0'-A'}{T}$	$A_0'-A'$
10	(0·03)	(0·2)	(0·006)	(0·06)	160	1·29	111·3	0·629	100·6
20	(0·13)	(0·9)	(0·024)	(0·48)	170	1·36	124·6	0·672	114·2
30	0·28	2·9	0·052	1·56	180	1·44	138·6	0·715	128·7
40	0·39	6·3	0·089	3·56	190	1·51	153·3	0·757	143·8
50	0·50	10·8	0·130	6·50	200	1·58	168·8	0·799	159·8
60	0·59	16·4	0·175	10·5	210	1·66	185·0	0·841	176·6
70	0·68	22·7	0·221	15·5	220	1·74	201·9	0·883	194·3
80	0·75	29·9	0·268	21·4	230	1·82	219·7	0·925	212·8
90	0·82	37·7	0·314	28·3	240	1·90	238·3	0·966	231·8
100	0·89	46·2	0·360	36·0	250	1·99	257·8	1·007	251·8
110	0·96	55·4	0·406	44·7	260	2·08	278·2	1·049	272·7
120	1·02	65·2	0·452	54·2	270	2·17	299·5	1·089	294·0
130	1·08	75·8	0·496	64·5	280	(2·26)	(321·7)	(1·121)	(313·9)
140	1·15	86·9	0·541	75·7	290	(2·35)	(344·8)	(1·171)	(339·6)
150	1·22	98·7	0·585	87·8	300	(2·44)	(368·7)	(1·213)	(363·9)

es richtiger gefunden nach der T^2-Funktion als rein subjektiv nach dem Augenmasse zu extrapolieren. Tabelle 1 zeigt die aus den Messungen für die drei tiefsten Temperaturen berechneten a-Werte sowie den a-Wert, der benutzt wurde. Tabelle 2 gibt die graphisch aus-

Tabelle 5. Atomwärme, gesamter und freier Wärmeinhalt von Chinhydron.

$$\left[{}^1/_{26}\, C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4O_2H_2 = \frac{218{\cdot}080}{26} = 8{\cdot}3877\ \text{g.}\right]$$

T	C_p'	$U'-U_0'$	$\frac{A_0'-A'}{T}$	$A_0'-A'$	T	C_p'	$U_0'-U'$	$\frac{A_0'-A'}{T}$	$A_0'-A'$
10	(0·03)	(0·1)	(0·004)	(0·04)	160	1·53	130·3	0·666	106·6
20	(0·11)	(0·7)	(0·018)	(0·36)	170	1·59	145·9	0·717	121·9
30	0·25	2·4	0·040	1·20	180	1·67	162·1	0·767	138·1
40	0·39	5·6	0·070	2·80	190	1·74	179·2	0·817	155·2
50	0·55	10·4	0·109	5·45	200	1·81	196·9	0·866	173·2
60	0·67	16·5	0·143	8·58	210	1·88	215·3	0·915	192·2
70	0·80	23·9	0·201	14·1	220	1·95	234·4	0·963	211·9
80	0·90	32·4	0·250	20·0	230	2·02	254·1	1·012	238·8
90	0·99	41·9	0·302	27·2	240	2·09	274·6	1·059	254·2
100	1·07	52·2	0·354	35·4	250	(2·16)	(295·8)	(1·107)	(276·8)
110	1·15	63·2	0·407	44·8	260	(2·23)	(317·7)	(1·154)	(300·0)
120	1·23	75·2	0·459	55·1	270	(2·30)	(340·3)	(1·201)	(324·3)
130	1·31	87·8	0·511	66·4	280	(2·37)	(363·6)	(1·247)	(349·2)
140	1.38	101·2	0·563	78·8	290	(2·44)	(387·7)	(1·293)	(375·0)
150	1·45	115·4	0·615	92·3	300	(2·52)	(412·4)	(1·339)	(401·7)

Tabelle 6.

Molekularwärme nebst E- und F-Funktionen für Wasserstoff.

$[H_2 = 2{\cdot}016\ \text{g.}]$

T	C_p	E	$\frac{F}{T}$	F	T	C_p	E	$\frac{F}{T}$	F
10	4·963	49·6	11·43	114·3	160	6·113	853·2	25·32	4052
20	4·963	99·3	14·87	297·4	170	6·193	914·7	25·63	4356
30	4·963	148·9	16·88	506·4	180	6·263	977·0	25·94	4669
40	4·963	198·5	18·31	732·4	190	6·343	1040	26·23	4984
50	4·973	248·3	19·42	970·8	200	6·403	1104	26·51	5302
60	5·003	298·1	20·32	1219	210	6·463	1168	26·78	5624
70	5·053	348·3	21·09	1476	220	6·523	1233	27·04	5949
80	5·133	399·2	21·75	1740	230	6·593	1299	27·29	6277
90	5·253	451·2	22·34	2011	240	6·643	1365	27·53	6608
100	5·423	504·4	22·87	2287	250	6·703	1432	27·77	6942
110	5·583	559·6	23·35	2569	260	6·753	1499	27·99	7278
120	5·723	616·0	23·80	2856	270	6·803	1567	28·21	7617
130	5·833	673·8	24·21	3134	280	(6·853)	(1635)	(28·42)	(7958)
140	5·943	732·6	24·60	3444	290	(6·903)	(1704)	(28·63)	(8302)
150	6·033	792·5	24·96	3744	300	(6·953)	(1773)	(28·83)	(8648)

geglichenen Werte der spez. Wärmen für Chinon, Hydrochinon und Chinhydron von 10° bis 300° abs. an; die extrapolierten Werte sind eingeklammert. Die Tabellen 3, 4 und 5 enthalten die hieraus berechneten mittleren Atomwärmen C_p', sowie die Werte der Funktionen E' und F' für dieselben Verbindungen, ebenfalls von 10° bis 300°.

Tabelle 6 enthält dieselbe Berechnung für Wasserstoff; dabei wurden Euckens Messungen der Molekularwärme graphisch ausgeglichen und oberhalb 273 extrapoliert. Zur Kontrolle kann die Anführung dienen, dass für E bei $T = 273$ nach Kohner und Winternitz der Wert 1584 Kal. gilt, während aus unserer Tabelle 6 sich 1587 ergibt. Die entsprechenden Zahlen für den F-Wert sind 7728 bzw. 7719.

3. Elektromotorische Messungen.

A. Verwendung exakter Gleichungen.

a) Die Hydro-Chinhydronelektrode.

So nennt Biilmann (loc. cit.) eine Elektrode[1]), die sowohl mit Rücksicht auf Hydrochinon wie Chinhydron gesättigt ist. Sie wurde zuerst von Sörensen (loc. cit.) und Mitarbeiter theoretisch und experimentell untersucht. Die Untersuchungen, die die beiden Verfasser vornahmen, wurden bei 18° ausgeführt; Biilmann schüttelte einfach eine Mischung der beiden gepulverten festen Stoffe mit der Elektrodenflüssigkeit und brachte diese Aufschlemmung in ein Ostwaldsches Elektrodengefäss, das unten zylindrisch verengt war. In diese Verengung, wo sich das Pulver sammelte, ragte die blanke Platindrahtelektrode hinein. Sörensen liess die festen Stoffe mit der Elektrodenflüssigkeit bei der Versuchstemperatur während 4 Stunden rotieren, worauf die Lösung durch Watte klar aufgesaugt wurde.

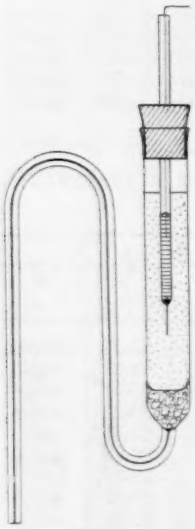

Fig. 2.

Ich habe es richtiger gefunden eine „Pastaelektrode" zu verwenden, indem ich eine pulverisierte Mischung der festen Stoffe in einer Porzellanschale mit der Flüssigkeit zu einer dünnen Pasta schnell ausrührte und in ein ∽-förmiges Elektrodengefäss brachte (Fig. 2). Das Verbindungsrohr war ein Kapillarrohr; unten im Elektrodengefäss wurde ein Wattepfropfen angebracht. Die ausgeglühte *Pt*-Drahtelektrode wurde, nachdem Überschuss an Flüssigkeit abgetropft war, eingesetzt und die ganze Elektrode dann in den Thermostat gebracht, in Verbindung mit einem Zwischengefäss und einer Wasserstoffelektrode, die mit derselben Elektrolytlösung gefüllt waren. Es zeigte sich, dass die Chinhydronelektrode in dieser Weise schnell gesättigt wurde; dies dauerte bei gewöhnlicher Temperatur etwa 5 bis 10 Minuten. Es wurde aber wäh-

[1]) Siehe auch Verfasser, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie **135**, 335 (1924).

rend längerer Zeit (siehe Tabelle 7) gemessen, um sich von völliger Konstanz der Spannung zu überzeugen. Bei der Biilmannschen Art der Elektrode läuft man die Gefahr unvollkommener Sättigung, zumal bei anderer Temperatur als Zimmertemperatur; mag dies im gewöhnlichen Falle nur kleine Fehler bewirken, bei der Messung von Temperaturkoeffizienten muss man auf die möglichst vollkommene Elektrodenkonstanz bzw. Elektrodensättigung achten. Gegen Sättigung ausserhalb des Elektrodengefässes spricht die Tatsache, dass dies längere Zeit dauert und dass die gesättigten Elektroden nicht unbegrenzt haltbar sind, was sich durch dunklere Farbe der Elektrodenflüssigkeit bemerkbar macht; dies gilt besonders für die Elektroden die mit Chinon gegesättigt sind; es ist deshalb prinzipiell wichtig, dass man die Sättigung unter Abschluss von Luft schnell erreicht und dass schnell und möglichst gleichartig gemessen wird.

Meistens habe ich eine Mischung von 2 g Chinhydron und 5 g Hydrochinon zu jeder Elektrode benutzt; das Hydrochinon (Handelsware) wurde aus 50% Essigsäure kristallisiert; es sah schön weiss aus. Das Chinon (von Kahlbaum) wurde aus Wasser, das mit Essigsäure angesäuert war, kristallisiert; es gab Kristalle von rein goldgelber Farbe. Zur Darstellung des Chinhydrons wurde eine essigsaure Lösung vom gereinigten Chinon in eine essigsaure Lösung vom gereinigten Hydrochinon in 50% Überschuss gegossen. Das Chinhydron fiel in schönen, blättrigen Kristallen aus. Die Wasserstoffelektrode war von ähnlicher Form, wie von Sörensen benutzt. Der Wasserstoff wurde elektrolytisch entwickelt und durchperlte die Flüssigkeit während der ganzen Messung; diese wurde mit geschlossenem Hahne des Verbindungsrohres vorgenommen. Die Spannung wurde mit einem Kompensationsapparat von O. Wolff, Berlin, gemessen; als Nullinstrument wurde ein Spiegelgalvanometer von Siemens-Halske verwendet. Das Weston-Normalelement wurde sowohl von der Fabrik wie von der Physik.-Techn. Reichsanstalt in Berlin justiert.

In dem Elemente:

$$\overset{+}{Pt} \mid \text{Hydrochinon, Chinhydron} \mid \text{Elektrolytlösung} \mid H_2 \mid \overset{-}{Pt}$$

spielt sich die Reaktion ab:

$$\text{Chinhydron} + H_2 \rightleftarrows 2\,\text{Hydrochinon}. \qquad (3)$$

Die Spannung des Elementes soll unabhängig sein von der (sauren) Elektrolytenlösung[1]). Gemessen wurde der Temperaturkoeffizient der EK des Elementes und dadurch wurde die Wärmetönung der Reaktion

[1]) Siehe jedoch die weiteren Ausführungen auf den nächsten Seiten.

nach der Helmholtzschen Gleichung bestimmt. Bei einigen Vorversuchen schien mir eine konzentrierte Essigsäurelösung + Natriumacetat besonders konstante und definierbare Potentiale zu geben. Ich führte deshalb eine Reihe Messungen mit einer Lösung die etwa 7 norm. an Essigsäure und 1 norm. an Natriumacetat war aus. Die Tension dieser Lösung wurde sehr nahe gleich der des Wassers gefunden, so dass die Wasserstoffelektrode leicht auf 1 Atm. korrigiert werden konnte. Gemessen wurde die Spannung mehrerer Elemente mit verschiedenen Mengen von Hydrochinon und Chinhydron bei den Temperaturen: 0°, 10°, 15°, 20°, und 30°; dabei wurde immer abwechselnd gemessen, z. B. in der Reihenfolge 10°, 20°, 30° — 30°, 20°, 10° was die beste Garantie für Elektrodenkonstanz und Reproduzierbarkeit bot. Die gemessenen Spannungen konnten durch die Formel wiedergegeben werden:

$$E = E_0 + 6{\cdot}81 \cdot 10^{-4} \cdot t - 0{\cdot}3 \cdot 10^{-6} \cdot t^2$$

und

$$\frac{dE}{dT} = -6{\cdot}81 \cdot 10^{-4} - 0{\cdot}6 \cdot 10^{-6} \cdot t.$$

Dadurch liessen sich für die Temperaturen $T = 270°$, 280°, 290° und 300° mittels der angeführten Tabellen folgende Werte der wahren chemischen Konstante des Wasserstoffs berechnen, bzw. $-C_{H_2} = 1{\cdot}14$, 1·17, 1·09, und 1·06. — Ich begnüge mich jedoch mit diesen Angaben der Essigsäuremessungen, da die gefundene gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Werte $-C_{H_2} = 1{\cdot}13$, nach der Sackur-Tetrodeschen Formel, immerhin als ein Zufall betrachtet werden muss.

Als ich nämlich eine Messungsreihe auch mit 1 mol. H_2SO_4 als Elektrolytlösung durchführen wollte, zeigte es sich, dass die unmittelbar gemessenen Werte des Temperaturkoeffizienten, z. B. für $t = 17$, etwa 6% kleiner ausfielen, nämlich

$$\frac{dE}{dT} \simeq 6{\cdot}50 \cdot 10^{-4} \text{ statt } \frac{dE}{dT} = 6{\cdot}91 \cdot 10^{-4}$$

im ersten Falle.

Dieser Unterschied lässt sich dadurch erklären, dass die in der Elektrolytenlösung gelösten Neutralmolekule des Hydrochinons und des Chinhydrons auf die Wasserstoffionenaktivität einen Einfluss haben und zwar wird die Wasserstoffionenaktivität in dieser Hälfte des Elements erhöht. Entgegen diesem Effekt wirkt andererseits ein Verdünnungseffekt der Säure, wegen des Eigenvolumens der Neutralmoleküle; dies bedingt also eine Abnahme der Wasserstoffionenaktivität. Mit anderen Worten: es muss berücksichtigt werden, dass die Elektrolytflüssigkeit wegen der Löslichkeit der festen Stoffe nicht überall dieselbe ist. Für

den Löslichkeitseinfluss oder den „Neutralstoffeffekt" muss korrigiert werden[1]).

Ich führe jedoch zuerst die direkt gemessenen Spannungen der Kette:

$$+ Pt \mid \text{Hydrochinon, Chinhydron} \mid 1 \text{ mol. } H_2SO_4 \mid H_2 \mid Pt -$$

an. Es wurden drei Elektroden hergestellt unter jemaliger Verwendung von 2 g Chinhydron und 5 g Hydrochinon; diese Stoffe wurden in einer Porzellanschale zuerst gemischt und pulverisiert, dann schnell mit 1 Mol. H_2SO_4 angerührt und als Pasta in das Elektrodengefäss gegossen, wie früher beschrieben. Die Schwefelsäure wurde zuerst auf die Thermostatentemperatur 12° abgekühlt, um bei der tieferen Temperatur gegen Einwirkung der Luft möglichst zu schützen. Nachdem alle drei Elektroden in den Thermostaten gebracht und in Verbindung mit der Wasserstoffelektrode gesetzt waren, wurde etwa 5 Minuten gewartet wegen des Temperaturausgleiches und dann gemessen. Die Elemente blieben ungerührt in denselben Thermostaten, der schnell gekühlt und geheizt werden konnte und wurden während mehrerer Tage beobachtet; ein langsamer Wasserstoffstrom umspülte die ganze Zeit die Wasserstoffelektrode. Die Haltbarkeit und Konstanz der Elektroden erwiesen sich als vorzüglich, was aus der Tabelle 7 hervorgehen wird; nach 5 Tagen Versuchsdauer wurde die Spannung bei 12° auf $\pm$ 0·01 Millivolt wiedergefunden; bei 22° war jedoch die Übereinstimmung nicht so gut. Die angeführten Spannungen sind auf 1 Atm. Wasserstoffdruck korrigiert; es wurde in der Reihenfolge 12°, 22°, 32°, 22°, 12° gemessen.

Berechnet wurde der Temperaturkoeffizient der Kette zwischen 12° und 22° zu:

$$\frac{dE}{dT} = -0{\cdot}000651$$

und zwischen 22° und 32°:

$$\frac{dE}{dT} = -0{\cdot}000641.$$

---

[1]) Aus dieser und den folgenden Ausführungen wird es einleuchten, dass es prinzipiell richtiger und von einer gewissen messpraktischen Bedeutung wäre, mit schwerer löslichen Neutralstoffen zu arbeiten, z. B. mit schwerlöslichen Derivaten von Hydrochinon, Chinon und Chinhydron. Nur muss es eine selbstverständliche Bedingung sein, dass ein solches Stoffpaar auch als Elektrode reversibel arbeitet. Eine solche schwerlösliche, reversible Elektrode kann als ideal betrachtet werden, indem sie sowohl ohne „Salzfehler" wie „Neutralstoffehler" sein würde.

Übrigens lässt sich den Einfluss der hohen Löslichkeit des Hydrochinons schon aus Biilmanns Messungen mit der Hydro-Chinhydronelektrode | Wasserstoffelektrode erkennen; die Messungen mit 0·1 norm. und 1·0 norm. HCl und H_2SO_4 zeigen in beiden Fällen eine Abnahme von 0·3 Millivolt für die konzentriertere Lösung.

Tabelle 7.

Spannungen der Hydro-Chinhydronelektrode | Wasserstoffelektrode:

$\overset{+}{Pt}$ | Hydrochinon, Chinhydron | 1 mol. H_2SO_4 | H_2 | $\overset{-}{Pt}$

bei 12°, 22° und 32°.

Tag	Uhr	Elektrode I	Elektrode II	Elektrode III
		E'_I	E'_{II}	E'_{III}
6. 11.	12·50	0·62149	0·62151	0·62155
6. 11.	1·40	0·62154	0·62154	0·62156
7. 11.	10·00	0·62141	0·62141	0·62141
7. 11.	10·35	0·62143	0·62144	0·62143
Bei 12°: Mittel:		0·62147	0·62146	0·62146
7. 11.	12·00	0·61501	0·61500	0·61501
7. 11.	12·30	0·61507	0·61507	0·61507
7. 11.	1·00	0·61507	0·61505	0·61507
Bei 22°: Mittel:		0·61505	0·61504	0·61505
7. 11.	2·06	0·60855	0·60853	0·60855
7. 11.	2·36	0·60855	0·60855	0·60855
7. 11.	2·46	0·60855	0·60855	0·60855
Bei 32°: Mittel:		0·60855	0·60855	0·60855
7. 11.	7·20	0·61490	0·61490	0·61492
7. 11.	7·50	0·61497	0·61497	0·61498
8. 11.	9·40	0·61480	0·61480	0·61481
8. 11.	10·15	0·61480	0·61480	0·61480
Bei 22°: Mittel:		0·61487	0·61487	0·61488
8. 11.	1·15	0·62144	0·62146	0·62146
8. 11.	1.40	0·62146	0·62146	0·62146
8. 11.	2·00	0·62146	0·62145	0·62146
10. 11.	12·50	0·62144	0·62145	0·62146
10. 11.	2·15	0·62145	0·62146	0·62146
11. 11.	10·15	0·62146	0·62146	0·62147
Bei 12°: Mittel:		0·62145	0·62146	0·62146

Diese Temperaturkoeffizienten müssen für den erwähnten Neutralstoffeffekt in folgender Weise korrigiert werden, ehe sie auf die Reaktion (3) angewendet werden.

Die Spannungsvergrösserung ε', die von Vergrösserung der apparenten Wasserstoffionenaktivität herrührt, können wir gleich setzen[1]):

$$\varepsilon' = -m \cdot \frac{RT}{F} \lg a_{H_2O} = m \frac{RT}{F} \frac{c}{2{\cdot}3 \cdot 55{\cdot}5} = m\,0{\cdot}0001984 \cdot T \cdot 0{\cdot}00783 \cdot c, \quad (4)$$

[1]) Siehe Verfasser, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **135**, 350 (1924).

wo m als die Hydratationszahl der Wasserstoffionen bezeichnet werden kann. c ist die Konzentration des Neutralstoffes. — Die Spannungserniedrigung ε'', die von einer Volumzunahme des Elektrolyten durch die Neutralstoffe herrührt, wurde berechnet mittels der Gleichung:

$$\varepsilon'' = 0.0001984\, T \lg \frac{1000 + c \cdot V}{1000}, \qquad (5)$$

wenn V das scheinbare Molvolumen des Chinhydrons und des Hydrochinons in der Lösung ist. Wegen der relativen Schwerlöslichkeit des Chinhydrons habe ich nur mit dem letzten Stoffe gerechnet, dessen Molvolumen ich mit Annäherung zu $V = 100$ ccm bestimmt habe. Der gesuchte Effekt ist also gleich $\varepsilon = \varepsilon' - \varepsilon''$. Was die Zahl m betrifft, so habe ich diese früher in Lösungen von 0·005 mol. HCl + Traubenzucker bzw. Rohrzucker bestimmt zu $m = 11$ bis 12. Da man nicht sicher sein konnte, dass diese Zahl auch für Schwefelsäurelösungen gilt, und da die Zahl auch etwas von der Rechnungsweise abhängen wird, habe ich extra ein Paar Messungen über den Einfluss von Traubenzucker, dessen Molvolumen demjenigen des Hydrochinons nahe kommt, vorgenommen. Dabei wurde der Traubenzucker einfach dem 1 mol. H_2SO_4 zugefügt, weshalb auch mit dem Verdünnungseffekt gerechnet werden muss. Es wurde für die Kette gemessen bei 22°:

$\overset{+}{Pt}$	1 mol. H_2SO_4, c mol. Traubenzucker 0·005 mol. Chinhydron	1 mol. H_2SO_4 0·005 mol. Chinhydron	$\overset{-}{Pt}$

Als Mittel von drei Ablesungen ergab sich für $c = 0.5$ mol. und 0·3 mol. Zuckerlösungen $\varepsilon = 0.00132$ bzw. $\varepsilon = 0.00087$ Volt.

Die Berechnung gibt mit $m = 12$ für den Aktivitätseinfluss:

$\varepsilon' = 0.0585 \cdot 12 \cdot 0.00783 \cdot 0.50 = 0.00275$ Volt ($c = 0.5$ mol.)

$\varepsilon' = 0.0585 \cdot 12 \cdot 0.00783 \cdot 0.30 = 0.00165$ „ ($c = 0.3$ mol.).

Da das Molvolumen des Traubenzuckers $V = 111$ ccm ist, bekommt man weiter für den Verdünnungseinfluss:

$$\varepsilon'' = 0.0585 \lg \frac{1000 + 55.5}{1000} = 0.00137 \text{ Volt } (c = 0.5 \text{ mol.})$$

$$\varepsilon'' = 0.0585 \lg \frac{1000 + 33.5}{1000} = 0.00083 \text{ „ } (c = 0.3 \text{ mol.}).$$

Die Berechnung ergibt also für $\varepsilon = \varepsilon' - \varepsilon''$ die Werte: $\varepsilon = 0.00138$ bzw. 0·00082 Volt, welche Zahlen mit den oben angeführten, direkt gemessenen ε-Werten gut übereinstimmen.

Um diese Rechnung auf den vorliegenden Fall anzuwenden, müssen wir die Löslichkeit des Hydrochinons in 1 mol. H_2SO_4 bei der be-

treffenden Temperatur kennen. Diese Löslichkeiten entnehmen wir der Untersuchung von Linderström-Lang[1]), der die Löslichkeit von sowohl Hydrochinon wie auch Chinon in Elektrolytlösungen studiert hat. Ich habe zuerst die Löslichkeit des Hydrochinons in Wasser bei den Temperaturen 12°, 22° und 32° aus dem Werte für 18° mittelst der Reaktionsisochore berechnet. Verwendet wurde dabei die Lösungswärme $Q = -5710$ cal., die mit den Löslichkeitswerten von Linderström-Lang übereinstimmt.

Aus den Löslichkeiten in Wasser c_0 wurden die Löslichkeiten in 2 norm. H_2SO_4 berechnet mittels der Formel:

$$\lg c = \lg f - \lg c_0.$$

Für den Aktivitätskoeffizienten der Neutralstoffe kann meistens geschrieben werden:

$$\lg f = k \cdot n$$

(n = Äquivalentkonzentration). Für Hydrochinon und Schwefelsäure gilt $k = 0{\cdot}089$. Die Löslichkeiten des Hydrochinons ergibt sich dann zu:

	12°	22°	32°
$c_0 =$	0·416	0·585	0·806
$c =$	0·276	0·388	0·534

Mit diesen c-Werten, $m = 12$ und $V = 100$, ergeben sich dann nach den angeführten Formeln (4) und (5) folgende Korrektionswerte ε', ε'' und ε, bei:

	12°	22°	32°
$\varepsilon' =$	0·00147	0·00213	0·00304
$\varepsilon'' =$	0·00067	0·00097	0·00137
$\varepsilon =$	0·00080	0·00116	0·00167

Daraus ergeben sich folgende korrigierte Spannungswerte E (Tabelle 8).

Tabelle 8.

t	E'	E	$E_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$
12	0·62146	0·62066	0·62066	±0·0
22	0·61505	0·61388	0·61378	+1·0
32	0·60855	0·60688	0·60690	−0·2
22	0·61487	0·61370	0·61378	−0·8
12	0·62146	0·62066	0·62066	−0·0

[1]) Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet **15**, Nr. 4, 1923.

Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Spannungen von der Temperatur. Die Methode der kleinsten Quadrate führt zu der Formel:

$$E = 0{\cdot}62892 - 0{\cdot}0006882 \cdot t. \tag{5}$$

Reihe 3 und 4 zeigen die Übereinstimmung zwischen Messung und Berechnung; die letzte Reihe gibt die Abweichung in Zehntel Millivolt.

Wir wollen diese Daten zur Berechnung der wahren chemischen Konstante des Wasserstoffs benutzen, indem wir die Hauptsätze der Thermodynamik auf die Reaktion:

$$\text{Chinhydron} + H_2 \rightleftarrows 2\,\text{Hydrochinon}$$

anwenden. Die Wärmetönung berechnen wir mittelst der Formel:

$$U = A - T\frac{dA}{dT} = A - q, \tag{6}$$

wo die Affinität A der Reaktion und ihr Temperaturkoeffizient durch die Versuche gegeben sind. q ist die latente Wärme. Unter Verwendung der Nernstschen Symbole E und F (S. 59) lässt sich dann die chemische Konstante des Wasserstoffs berechnen mittels der Gleichung[1]):

$$-C_{H_2} = \frac{A - U_0 + F(ChHy) + F(H_2) - 2F(Hy)}{2{\cdot}303 \cdot RT}. \tag{7}$$

In dieser Gleichung ist:

$$U_0 = U - E(ChHy) - E(H_2) + 2E(Hy). \tag{8}$$

Für die beiden Mitteltemperaturen 27° und 17° C gestaltet sich mit Benutzung der Tabellen 4, 5 und 6 die Berechnung wie folgt:

a) Berechnung für $t = 17$, d. h. $T = 290$.

$$\frac{dE}{dT} = -0{\cdot}0006882 \text{ und } E_{290} = 0{\cdot}62892 - 17 \cdot 0{\cdot}0006882 = 0{\cdot}61722 \text{ Volt.}$$

$$A_{290} = 0{\cdot}61722 \cdot 2 \cdot 23063 = 28470 \text{ cal.}$$

$$-q_{290} = 290 \cdot 2 \cdot 23063 \cdot 6{\cdot}882 \cdot 10^{-4} = 9206 \text{ cal.}$$

$$U_{290} = 37676 \text{ cal.}$$

$$U_0 = 37676 - 26 \cdot 387{\cdot}7 - 1704 + 2 \cdot 14 \cdot 344{\cdot}8 = 35546 \text{ cal.}$$

$$-C_{H_2} = \frac{28470 - 35546 + 26 \cdot 375 + 8302 - 28 \cdot 339{\cdot}6}{1326} = \mathbf{1{\cdot}11.}$$

b) Berechnung für $t = 27°$, d. h. $T = 300$.

$$\frac{dE}{dT} = -0{\cdot}0006882 \text{ und } E = 0{\cdot}62892 - 27 \cdot 0{\cdot}0006882 = 0{\cdot}61034 \text{ Volt.}$$

---

[1]) Es ist: $ChHy$ = Chinhydron, Hy = Hydrochinon und Ch = Chinon.

$$A_{300} = 0{\cdot}61034 \cdot 2 \cdot 23063 = 28153 \text{ cal.}$$
$$-q_{300} = 300 \cdot 2 \cdot 23063 \cdot 6{\cdot}882 \cdot 10^{-4} = 9523 \text{ cal.}$$
$$U_{300} = 37676 \text{ cal.}$$
$$U_0 = 37676 - 26 \cdot 412{\cdot}4 - 1773 + 2 \cdot 14 \cdot 368{\cdot}7 = 35515 \text{ cal.}$$
$$-C_{H_2} = \frac{28153 - 35515 + 26 \cdot 401{\cdot}7 + 8648 - 2 \cdot 14 \cdot 363{\cdot}9}{1371} = \mathbf{1{\cdot}12.}$$

Die beiden Berechnungen nach unseren Messungen der EK der Hydro-Chinhydronelektrode | Wasserstoffelektrode führen also zu Werten der chemischen Konstante des Wasserstoffs, die sehr nahe mit dem theoretischen Werte ($-C_{H_2} = 1{\cdot}13$) nach der Formel von Sackur und Tetrode übereinstimmen.

Machen wir eine extrapolatorische Anwendung der aufgestellten Formel (5) bei 5° tieferer Temperatur als gemessen wurde, so bekommen wir einen etwas tieferen Wert der chemischen Konstante, wie folgende Rechnung zeigt:

c) Berechnung für $t = 7°$, d. h. $T = 280$.

$$\frac{dE}{dT} = -0{\cdot}0006882 \text{ und } E_{280} = 0{\cdot}62892 - 7 \cdot 0{\cdot}0006882 = 0{\cdot}62410 \text{ Volt.}$$
$$A_{280} = 0{\cdot}62410 \cdot 2 \cdot 23063 = 28787 \text{ cal.}$$
$$-q_{280} = 280 \cdot 2 \cdot 23063 \cdot 6{\cdot}882 \cdot 10^{-4} = 8888 \text{ cal.}$$
$$U_{280} = 37675 \text{ cal.}$$
$$U_0 = 37675 - 26 \cdot 363{\cdot}6 - 1635 + 2 \cdot 14 \cdot 321{\cdot}7 = 35672 \text{ cal.}$$
$$-C_{H_2} = \frac{28787 - 35672 + 26 \cdot 349{\cdot}2 + 7958 - 2 \cdot 14 \cdot 313{\cdot}9}{1280} = \mathbf{1{\cdot}08.}$$

Die Fehler, die in die chemischen Konstanten eingehen, sind hauptsächlich bedingt durch Fehler in den Werten $A - U$ bzw. den Temperaturkoeffizienten der EK der gemessenen Ketten sowie durch Unsicherheiten in den spez. Wärmen. Von diesen beiden Fehlerquellen lässt sich die erste am sichersten abschätzen; da die Zahl der Messungen aber klein ist, habe ich auf die algebraische Berechnung mittelst der Gesetze der Wahrscheinlichkeitsrechnung verzichtet und einfach den möglichen Fehler in dem Temperaturkoeffizienten graphisch beurteilt. Man findet so durch wiederholtes Aufzeichnen — und durch Kontrolle mehrerer Personen — dass der Temperaturkoeffizient in diesem Falle auf $\pm 0{\cdot}3\%$ bestimmt sein dürfte. Mit dieser Genauigkeit dürften die Messungen auch reproduzierbar sein. Dieser Abweichung entspricht bei Zimmertemperatur ein kalorischer Fehler von rund ± 30 cal., d. h. ein Fehler von $\pm 0{\cdot}02$ in der chemischen Konstante. Rechnen wir weiter in diesem Falle und in dem nächsten (S. 76) mit einer

Abweichung von $\pm$ 0·03 durch Unsicherheiten in den spez. Wärmen, so finden wir, dass die beiden obigen Werte der chemischen Konstanten nach Berechnung a) und b) mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 0·04 behaftet sein dürften. Voraussetzung ist, dass speziell die spez. Wärmen nicht durch systematische Fehler entstellt sind.

In dieser Verbindung möchte ich erwähnen, dass Kohner und Winternitz (loc. cit.) den Einfluss der spez. Wärmen ungefähr wie oben abschätzen; dagegen dürften sie die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Brönstedschen Messungen des Temperaturkoeffizienten der EK für die Kette: Hg, $HgO \mid NaOH \mid H_2$ unterschätzt haben. Durch graphische Beurteilung der ersten Messreihe Brönsteds mit 0·67 norm. $NaOH$ (Mol/1000 g Wasser)[1]) lässt sich der Temperaturkoeffizient auf weniger als 0·5 % bestimmen. Berücksichtigt man auch die zweite Messreihe, wo eine der Messungen etwas herausfällt, so darf man annehmen, dass der Temperaturkoeffizient auf mindestens 1 % genau ist. Dies entspricht rund $\pm$ 47 cal. bzw. $\pm$ 0·04 in der chemischen Konstante. Nehmen wir einen gleich grossen Fehler wegen Unsicherheiten in den spez. Wärmen an, so bekommen wir, unter Berücksichtigung der neuen Daten der spez. Wärmen des Quecksilbers[2]) die chemische Konstante des Wasserstoffs — $C_{H_2} = 1{\cdot}11 \pm 0{\cdot}06$ mittlerer Abweichung.

b) Die Chino-Chinhydronelektrode.

Diese Elektrode wurde ebenso wie die Hydro-Chinhydronelektrode als Pastaelektrode mit 1 m H_2SO_4 gegenüber der gewöhnlichen Wasserstoffelektrode gemessen. Es wurden von den festen, gereinigten Stoffen 2 bis 3 g Chinon und 1·5 bis 2 g Chinhydron verwendet. Da die Chino-Chinhydronelektrode viel weniger haltbar ist als die Hydrochinonelektrode, musste mit möglichst frischen Elektroden gearbeitet werden. Die Farbe dieser Elektroden wird ziemlich schnell dunkler und die Spannung der gemessenen Elemente sinkt mit der Verfärbung immer mehr. Dies macht sich besonders bei höherer Temperatur ungünstig geltend für die genaue Messung des Temperaturkoeffizienten. Schon bei Temperaturen höher als 18° konnte ich keine genügend definierbaren Potentiale erhalten; bei Temperaturen unter 15° sind die Messungen aber recht sicher. Ich habe deshalb nur die Spannungen, die zwischen 5° und 15° gemessen wurden, zur Berechnung herangezogen. Und zwar wurden hier nur diejenigen Messungen, die mit frisch hergestellten Elektroden gewonnen waren, zur Berechnung des Temperatur-

[1]) Nicht 0·01 norm., wie von Kohner und Winternitz angegeben.

[2]) Vgl. Simon, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 584 (1924).

koeffizienten benutzt. Diese Spannungswerte sind in der Tabelle 9 mit einem Stern bezeichnet. Die Werte bei 5° und 6° wurden jedoch durch rasche Abkühlung von 7° an gemessen; die hier gemessenen Potentiale hielten sich ziemlich lange Zeit konstant, wegen der relativ guten Haltbarkeit der Elektroden bei tieferer Temperatur. Die EK-Werte wurden nach 5 bis 50 Minuten je nach der Temperatur abgelesen.

Tabelle 9.

Spannungen der Chino-Chinhydronelektrode | Wasserstoffelektrode.

$\overset{+}{Pt}$ | Chinon, Chinhydron, 1 mol. | H_2SO_4 | H_2 | $\overset{-}{Pt}$ bei 5° bis 17°.

t	E'	t	E'
5·0*	0·76650	12·0	0·75975
6·0*	0·76554	13·0	0·76044
7·0*	0·76447	13·0*	0·75942
8·0*	0·76398	14·0*	0·75868
8·0*	0·76398	14·0	0·75950
9·0*	0·76323	15·0	0·75764
9·0	0·76246	15·0*	0·75832
10·0*	0·76202	15·0*	0·75832
10·0*	0·76213	16·0*	0·75720
11·0	0·76052	16·0	0·75754
11·0	0·76062	17·0	0·75610
11·0*	0·76128	17·0	0·75518
12·0*	0·76041	17·0*	0·75580
12·0	0·75968	17·0*	0·75587

Die Methode der kleinsten Quadrate ergab für die Mittelwerte der sichersten EK-Werte zwischen 5° und 15° die Formel:

$$E' = 0{\cdot}77059 - 0{\cdot}000842 \cdot t. \qquad (6)$$

Die Tabelle 10 zeigt die Übereinstimmung zwischen den nach dieser Formel berechneten E'-Werten und den gemessenen; $\Delta \cdot 10^4$ ist die Differenz zwischen Messung und Berechnung in Zehntel Millivolt.

Tabelle 10.

t	E'	$E'_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$
5	0·76650	0·76638	+ 1·2
6	0·76554	0·76554	± 0·0
7	0·76447	0·76470	− 2·3
8	0·76398	0·76385	+ 1·3
9	0·76323	0·76301	+ 2·2
10	0·76208	0·76217	− 0·9
11	0·76128	0·76133	− 0·5
12	0·76041	0·76046	− 0·5
13	0·75942	0·75964	− 2·2
14	0·75868	0·75880	− 1·2
15	0·75832	0·75796	+ 3·6

Der direkt gefundene Temperaturkoeffizient $\frac{dE}{dT} = -0.000842$ ist wegen des früher besprochenen Neutralstoffeffektes etwas zu klein; die anzubringende Korrektion ist aber hier viel kleiner als bei der Hydrochinonelektrode wegen der kleineren Löslichkeit des Chinons (sie ist bei 18° etwa fünfmal kleiner als die des Hydrochinons[1]), sowie durch dessen kleinere Aussalzung in der Elektrolytlösung. Die Löslichkeit des Chinhydrons wurde auch hier nicht berücksichtigt[2]). Mittelst der Löslichkeit[3]) des Chinons $C_0 = 0.087$ bei 12°, die Lösungswärme: — 5050 cal., des Molvolumens $V = 100$ ccm sowie der Aktivitätskonstante $k = 0.027$ lassen sich folgende Werte von ε', ε'' und ε und E (korrigiert) berechnen für:

	5°	10°	15°
$\varepsilon' =$	0.000317	0.000380	0.000452
$\varepsilon'' =$	0.000145	0.000176	0.000207
$\varepsilon =$	0.000172	0.000204	0.000245
$E =$	0.76621	0.76197	0.75771

Die Temperaturkoeffizienten zwischen 5° und 10° und zwischen 10° und 15° werden also korrigiert bzw.

$$\frac{dE}{dT} = -0.000848 \quad \text{und} \quad \frac{dE}{dT} = -0.000852.$$

Die Reaktion, die sich in den gemessenen Elementen abspielt, ist:

$$2\,\text{Chinon} + H_2 \rightleftarrows \text{Chinhydron}. \qquad (7)$$

Wollen wir diese Reaktion zur Berechnung der wahren chemischen Konstante des Wasserstoffs benutzen, gestaltet sich die Rechnung für $t = 7°$ und $t = 12°$ folgendermassen:

a) Berechnung für $t = 7°$, d. h. $T = 280$.

$$\frac{dE}{dT} = -0.000848 \text{ und } E_{280} = 0.76197\,(10°) + 3 \cdot 0.000849 = 0.76452 \text{ Volt.}$$

$$A_{280} = 0.76452 \cdot 2 \cdot 23063 = 35264 \text{ cal.}$$

$$-q_{280} = 280 \cdot 2 \cdot 23063 \cdot 8.48 \cdot 10^{-4} = 10952 \text{ cal.}$$

$$U_{280} = 46216 \text{ cal.}$$

$$U_0 = 46216 - 2 \cdot 12 \cdot 407.1 - 1635 + 26 \cdot 363.6 = 44265 \text{ cal.}$$

$$-C_{H_2} = \frac{35264 - 44265 + 2 \cdot 12 \cdot 480.8 + 7958 - 26 \cdot 349.2}{1280} = 1.11.$$

[1]) Sörensen, loc. cit.

[2]) Siehe Sörensen, loc. cit., Tabelle 6, S. 19.

[3]) Linderström-Lang, loc. cit.

b) Berechnung für $t = 12°$, d. h. $T = 285$.

$$\frac{dE}{dT} = -0{\cdot}000852 \text{ und } E_{285} = 0{\cdot}76197\,(10°) - 2 \cdot 0{\cdot}000852 = 0{\cdot}76027 \text{ Volt.}$$

$$A_{285} = 0{\cdot}76027 \cdot 2 \cdot 23063 = 35068 \text{ cal.}$$

$$-q_{285} = 285 \cdot 2 \cdot 23063 \cdot 8{\cdot}52 \cdot 10^{-4} = 11200 \text{ cal.}$$

$$U_{285} = 46268 \text{ cal.}$$

$$U_0 = 46268 - 2 \cdot 12 \cdot 419{\cdot}8 - 1670 + 26 \cdot 375{\cdot}6 = 44289 \text{ cal.}$$

$$-C_{H_2} = \frac{35068 - 44289 + 2 \cdot 12 \cdot 496{\cdot}9 + 8130 - 26 \cdot 362{\cdot}1}{1303} = \mathbf{1{\cdot}09.}$$

Wenn wir eine Extrapolation der Messungen und der Neutralstoffkorrektion von 5° bis 0° machen, bekommen wir $E = 0{\cdot}77044$ als korrigierte Spannung bei $t = 0°$. Die extrapolatorische Berechnung der chemischen Konstante ergibt sich wie folgt:

c) Berechnung bei $t = 2°$, d. h. $T = 275$.

$$\frac{dE}{dT} = -0{\cdot}000846 \text{ und } E_{275} = 0{\cdot}77034\,(0°) - 2 \cdot 0{\cdot}000846 = 0{\cdot}76865 \text{ Volt.}$$

$$A_{275} = 0{\cdot}76865 \cdot 2 \cdot 23063 = 35455 \text{ cal.}$$

$$-q_{275} = 275 \cdot 2 \cdot 23063 \cdot 8{\cdot}46 \cdot 10^{-4} = 10731 \text{ cal.}$$

$$U_{275} = 46186 \text{ cal.}$$

$$U_0 = 46186 - 2 \cdot 12 \cdot 394{\cdot}7 - 1601 + 26 \cdot 351{\cdot}9 = 44261 \text{ cal.}$$

$$-C_{H_2} = \frac{35455 - 44261 + 2 \cdot 12 \cdot 465{\cdot}2 + 7787 - 26 \cdot 336{\cdot}7}{1257} = \mathbf{1{\cdot}11.}$$

Die Berechnungen nach den Messungen der EK der Chino-Chinhydronelektrode | Wasserstoffelektrode führen also zu Werten der wahren chemischen Konstante des Wasserstoffs, die sehr nahe mit dem theoretischen Werte ($-C_{H_2} = 1{\cdot}13$) nach der Sackur-Tetrodeschen Formel übereinstimmen.

In derselben Weise wie früher (S. 72) finden wir für die Chino-Chinhydronelektrode | Wasserstoffelektrode, dass der Temperaturkoeffizient der EK graphisch beurteilt mit einem Fehler von $\pm 0{\cdot}5\%$ behaftet sein dürfte. Dies bedingt einen Fehler von etwa $\pm$ 55 cal. bzw. von $\pm 0{\cdot}04$ in der chemischen Konstante. Rechnen wir weiter mit einem Fehler von $\pm 0{\cdot}03$, herrührend von Unsicherheiten in den spez. Wärmen, so haben wir mit einem mittleren Fehler in der chemischen Konstante nach a) und b) von $\pm 0{\cdot}05$ zu rechnen.

c) Die Chinhydronelektrode.

Eine Elektrode die gleichzeitig an Chinon oder Hydrochinon gesättigt wäre, lässt sich nicht darstellen wegen der Bildung von Chin-

hydron. Immerhin ergibt sich die EK einer solchen gesättigten Chinon-Hydrochinonelektrode gegen die Wasserstoffelektrode indirekt als die mittlere Summe der EK der beiden vorigen Elektroden. Mit anderen Worten, man kann auch die thermischen Daten der Reaktion, die sich in diesem gedachten Elemente abspielt, durch folgende Addition und Division finden:

$$\begin{aligned} 2\ \text{Chinon} + H_2 &= \text{Chinhydron}\ (B) \\ \text{Chinhydron} + H_2 &= 2\ \text{Hydrochinon}\ (A) \\ \hline \text{Chinon} + H_2 &= \text{Hydrochinon}\ (A+B):2 = (C). \end{aligned}$$

Es ergibt sich z. B. für $t = 12$, d. h. $T = 285$ für die Reaktion (C)

$$E = \frac{1}{2}(0{\cdot}62066 + 0{\cdot}76027) = 0{\cdot}69046 \text{ Volt}$$

$$A = \frac{1}{2}(28629 + 35068) = 31848 \text{ cal.}$$

$$U = \frac{1}{2}(37673 + 46268) = 41970 \text{ „}$$

$$-\frac{dE}{dT} = \frac{1}{2}(0{\cdot}000688 - 0{\cdot}000852) = 0{\cdot}000770 \text{ Volt/Grad.}$$

Die ersten Zahlen in Parenthese gelten für die Hydro-Chinhydroelektrode, die anderen für die Chino-Chinhydronelektrode. Da für die beiden gemessenen Elektroden nahe der theoretische Wert für die chemische Konstante des Wasserstoffs gefunden wurde, wird ein entsprechender Wert aus obigen Daten sich auch für die gesättigte Chinon-Hydrochinonelektrode berechnen lassen. Es ergibt sich

$$-C_{H_2} = 1{\cdot}10 \quad \text{und} \quad U_0 = 39928 \text{ cal.}$$

Eine zweite Reaktion, über die uns die Hydro- und Chino-Chinhydronelektrode indirekt Auskunft geben, ist die Bildung von Chinhydron aus den beiden festen Komponenten. Die Differenz der betreffenden Spannungen bei 12° ist

$$E = 0{\cdot}76027 - 0{\cdot}62066 = 0{\cdot}13961;$$

diese Spannung gilt für das Element:

Pt | Chinon, Chinhydron | 1 mol. H_2SO_4 | Hydrochinon, Chinhydron | Pt

korrigiert für den Neutralstoffeffekt. Für die sich im Elemente abspielende Reaktion:

$$2\ \text{Chinon} + 2\ \text{Hydrochinon} = 2\ \text{Chinhydron}\ (B - A)$$

ergeben sich bei $T = 285$ folgende Daten:

$$A = 35068 - 28629 = 6439 \text{ cal.}$$
$$U = 46268 - 37620 = 8595 \text{ „}$$
$$-\frac{dE}{dT} = 0{\cdot}000852 - 0{\cdot}000688 = 0{\cdot}000164 \text{ Volt/Grad.}$$

Affinität und Wärmetönung dieser kondensierten Reaktion ist also bei $T = 285°$ abs. etwas verschieden; bei dem absoluten Nullpunkte ergibt die weitere Rechnung mittels der spezifischen Wärmen (Tabellen 3, 4 und 5) Gleichheit dieser beiden Grössen, wie es die Thermodynamik verlangt. Man bekommt:

$$U_0 = 8648 - 10075 - 9332 + 19531 = 8719$$
$$A_0 = 6439 + 11926 + 9150 - 18829 = 8686.$$

Die Differenz von 33 cal. erklärt sich durch Messfehler.

Von selbständigem Interesse ist es, Biilmanns Chinhydronelektrode zu behandeln. Die Spannung dieser Elektrode gegenüber einer Wasserstoffelektrode mit gemeinsamer Elektrolytenlösung kann nach den neuesten Messungen von Biilmann[1]) und Krarup zwischen 0° und 37° wiedergegeben werden durch die Formel:

$$E = 0{\cdot}7175 - 0{\cdot}00074 \cdot t. \qquad (10)$$

Dabei ist es gleichgültig ob die Lösung an Chinhydron gesättigt oder ungesättigt ist; sie enthält in elektrolytarmer Lösung Chinon und Hydrochinon in gleicher Konzentration. Die Elektrode fungiert als eine ungesättigte Chinon-Hydrochinonelektrode; im obigen Elemente spielt sich die Reaktion:

$$\text{Chinon}_c + H_2 = \text{Hydrochinon}_c \qquad (11)$$

ab. Index c gibt die ungesättigte Lösung an.

Da bei diesen Messungen die Ionenkonzentration nicht stärker waren als 0·1 norm., ist der Salzfehler[2]) klein; er beträgt bei Zimmertemperatur etwa 0·3 Millivolt. Um diesen Betrag ist die Spannung zu klein; im Affinitätswert entspricht dies etwa 14 cal. Da der Salzfehler auch wenig temperaturabhängig ist — er ist in erster Linie proportional der absoluten Temperatur — würde eine diesbezügliche Korrektion des Temperaturkoeffizienten hier wenig ausmachen.

Wir können nun die Reaktion zwischen den Chinhydronkomponenten in ungesättigter Lösung auf den gesättigten Zustand bzw. auf

[1]) Für die briefliche Mitteilung der Messresultate sage ich Herrn Prof. Biilmann meinen besten Dank. — Inzwischen erschien die Veröffentlichung in Journ. Chem. Soc. **125**, 1954 (1924).

[2]) Vgl. Sörensen, Biilmann und Linderström-Lang loc. cit.; siehe auch Verfasser, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **135**, 333 (1924).

die Reaktion zwischen den festen Stoffen bringen durch Kenntnis der Lösungswärmen des Chinons und Hydrochinons sowie durch die Überführungsarbeiten dieser Stoffe von gesättigter Lösung in Lösungen der Konzentration c. Die molare Lösungswärme Q des Chinons und Hydrochinons in Wasser sind von Berthelot[1]) und Mitarbeitern bestimmt zu -3770 cal. und -4230 cal. bei 13° für Chinon, und -4155 cal. bei 13° und -4180 cal. bei 10° für Hydrochinon. Forcrand[2]) fand für Hydrochinon $Q = -4420$ cal. bei 20°. Da diese Messungen ziemlich stark differieren, war auf meine Veranlassung E. Berner so freundlich, die Lösungswärme des Hydrochinon zu bestimmen (S. 59). Das Resultat seiner Messungen folgt hier:

Lösungswärme L des Hydrochinons pro Gramm bei Zimmertemperatur.

Kristallisiert aus 50% Essigsäure		Sublimiert in Vakuum	
I. $L = -40{\cdot}86$ cal. II. $L = -40{\cdot}97$ „	Mittel: 40·9 cal.	I. $L = -41{\cdot}31$ cal. II. $L = -41{\cdot}46$ „	Mittel: 41·4 cal.

Diese Bestimmungen wurden mit 5 g Hydrochinon auf 300 g Wasser ausgeführt. Die folgenden Daten gelten für 1 g Hydrochinon gelöst in 300 ccm 0·01 norm. HCl; es wurde gefunden:

I. Kristallisiert: $L = -40{\cdot}7$ cal.

II. Sublimiert: $L = -41{\cdot}4$ „

Wir bemerken eine kleine Differenz der Lösungswärmen zwischen kristallisiertem und sublimiertem Hydrochinon, die in dieser Verbindung unwesentlich ist. Für das kristallisierte Hydrochinon gilt das Hauptmittel: $L = -40{\cdot}8$ cal./g. Die molare Lösungswärme wird somit: $Q = -4480$ cal., welcher Wert gut mit dem Forcrandschen übereinstimmt.

Wegen der relativen Schwerlöslichkeit bzw. kleinen Lösungsgeschwindigkeit des Chinons ist für diesen Stoff die Bestimmung der Lösungswärme nicht so genau auszuführen. Durch vergleichende Auflösung von 1 g Chinon (kristallisiert aus essigsäurehaltigem Wasser) in 300 ccm Wasser und von 1 g Hydrochinon in derselben Menge Wasser mit einem verkupferten Dewargefäss als Kalorimeter fand ich als Mittel von je vier Bestimmungen die Lösungswärme des Chinons:

[1]) Ann. Chim. Phys. [6] **7**, 204 (1886).
[2]) Ann. Chim. Phys. [6] **30**, 69 (1893).

$$L = -40{\cdot}8 \cdot \frac{0{\cdot}133}{0{\cdot}125} = -43{\cdot}4 \text{ cal./g}$$

oder $Q = -4690$ cal./Mol.

Der angegebene Bruch gibt das Verhältnis zwischen der beobachteten Temperaturerniedrigung für die beiden Stoffe an. Linderström-Lang findet aus Löslichkeitsbestimmungen als Mittel den Wert $Q = -5050$ cal., welcher Wert wegen der Schwerlöslichkeit des Chinons hier Verwendung finden dürfte. Ich habe mit dem Mittel $Q = -4870$ cal. gerechnet.

Mit Rücksicht auf die Reaktion (11) bekommen wir zuerst bei $t = 17°$, d. h. $T = 290$ die Spannung

$$E_{290} = 0{\cdot}7175 - 0{\cdot}00074 \cdot 17 = 0{\cdot}70492 \text{ Volt.}$$

Die Affinität und Wärmetönung dieser Reaktion ist somit:

$$A'_{290} = 0{\cdot}70492 \cdot 2 \cdot 23063 = 32515 \text{ cal.}$$
$$q'_{290} = 290 \cdot 2 \cdot 23063 \cdot 7{\cdot}4 \cdot 10^{-4} = 9899 \text{ cal.}$$
$$U'_{290} = 42414 \text{ cal.}$$

Für die Reaktion im kondensierten Zustand berechnen wir mittels den Lösungswärmen folgende Reaktionswärme:

$$\text{Chinon}_c + H_2 = \text{Hydrochinon}_c + 42414 \text{ cal.} = U'_{290}$$
$$\text{Chinon} = \text{Chinon}_c - 4870 \text{ „}$$
$$\text{Hydrochinon}_c = \text{Hydrochinon} + 4490 \text{ „}$$
$$\text{Chinon} + H_2 = \text{Hydrochinon} + 42034 \text{ cal.} = U_{290}$$

Hieraus berechnet sich mittels den Wärmetabellen $U_0 = 39367$ cal., statt früher indirekt gefunden $U_0 = 39928$ cal.

Die Affinität dieser Reaktion finden wir nach dem folgenden Schema:

$$\text{Chinon}_c + H_2 = \text{Hydrochinon}_c + 32515 \text{ cal.} = A'_{290}$$
$$\left.\begin{aligned} \text{Chinon}_m &= \text{Chinon}_c \quad = RT \ln \frac{[Ch]_m}{[Ch]_c} \\ \text{Hydrochinon}_c &= \text{Hydrochinon}_m = RT \ln \frac{[Hy]_c}{[Hy]_m} \end{aligned}\right\} \quad RT \ln \frac{[Ch]_m}{[Hy]_m}$$
$$\text{Chinon} + H_2 = \text{Hydrochinon} + 32515 - 918 = 31597 \text{ cal.} = A_{290}.$$

Der Index m bedeutet gesättigte Lösung; weiter ist $[Ch]_c = [Hy]_c$. Die Löslichkeiten des Chinons und Hydrochinons bei 18° sind nach Sörensen $m = 0{\cdot}1039$ bzw. $m = 0{\cdot}5210$. Für 17° berechnen sich entsprechenden Werte: 0·1036 und 0·5120. Die zu addierende Energie ist somit:

$$4{\cdot}571 \lg \frac{0{\cdot}1036}{0{\cdot}5102} = -918 \text{ cal.}$$

Für die chemische Konstante ergibt sich dann:

$$-C_{H_2} = \frac{31597 - 39967 + 12 \cdot 513 + 8302 - 14339{\cdot}6}{1326} = 1{\cdot}01.$$

Wir haben hier wahrscheinlich mit einer Abweichung von $5 \cdot 10^{-6}$ in dem Temperaturkoeffizienten der EK zu rechnen, entsprechend $\pm$ 67 cal. Die Lösungswärme des Hydrochinons können wir als fehlerfrei betrachten gegenüber derjenigen des Chinons; diese dürfte mit einem mittleren Fehler von etwa $\pm$ 200 cal. behaftet sein. Wenn man den früher auf indirektem Wege bestimmten Affinitätswert mit dem obigen vergleicht, sieht man, dass die Affinität mit einem ähnlichen Fehler behaftet sein kann; rechnen wir auch hier mit einer Abweichung von $\pm$ 200 cal., so haben wir in Summa mit einem mittleren kalorischen Fehler von rund $\pm$ 300 cal. zu rechnen. Abgesehen von Fehlern in den Molwärmen bekommen wir also einen mittleren Fehler von $\pm$ 0·2 im Werte der chemischen Konstante.

Als Abschluss dieses Kapitels möchte ich hervorheben, dass man auch ähnliche Reaktionen wie die drei behandelten mit Vorteil thermodynamisch behandeln kann. Es handelt sich zum Teil um schon vorhandene elektrochemische und kalorimetrische Messungen mehrerer Reaktionen betreffend die homologen und halogensubstituierten Verbindungen von Chinhydron und dessen Komponenten[1]). Zunächst fehlen jedoch die genaueren thermischen Daten dieser analogen Reaktionen und man wäre vorläufig auf thermodynamische Näherungsgleichungen verwiesen. In Anbetracht des ziemlich gleichen Temperaturverlaufs der höhermolekularen organischen Stoffe — und speziell des fast linearen Temperaturverlaufs der spezifischen Wärmen zwischen Zimmertemperatur und etwa 100 abs. — könnte man jedoch ziemlich weit kommen durch ein Paar Molwärmebestimmungen, z. B. bei Zimmertemperatur und der Temperatur der festen Kohlensäure, wenn man sich nicht einfach mit einer Anwendung der Koppschen Regel begnügen wollte. Es liessen sich dann mit Annäherung die Kurven des Temperaturverlaufs der Molekularwärmen mittels der drei vorhandenen (Fig. 1) weiterziehen.

4. Berechnung unter Voraussetzung normalen Zustandes des Wasserstoffs.

Die Affinitätsberechnung unserer Reaktionen kann vereinfacht werden, ohne an Genauigkeit zu verlieren, wenn man mit konstanter

[1]) Siehe die Arbeiten von Biilmann, loc. cit.

und normaler Molekularwärme für Wasserstoff rechnet $C_p = \frac{7}{2} R$, d. h. wenn man den Abfall der Rotationsmolekularwärme unberücksichtigt lässt. Diese Berechnungsweise setzt einen entsprechenden normalen Wert der chemischen Konstante des Wasserstoffs voraus [1]). Ist dieser Wert einmal bekannt, so kann man die Berechnung der E- und F-Ausdrücke bzw. die Wärmetabellen für Wasserstoff entbehren.

Eucken hat neulich diese Konstante des Wasserstoffs bestimmt zu

$$C'_{H_2} = -2{\cdot}595 - 1{\cdot}09 = -3{\cdot}685 \pm 0{\cdot}03 .$$

Die wahre chemische Konstante ist nach diesem Verfasser

$$C_{H_2} = 1{\cdot}09 \pm 0{\cdot}02 ,$$

und also etwas kleiner als der theoretische Wert nach Sackur und Tetrode.

Die Berechnung der Affinitäten für die Hydro-Chinhydronreaktion und die Chino-Chinhydronreaktion in der oben erwähnten Weise, mittels der von Eucken angegebenen Konstante $C'_{H_2} = -3{\cdot}685$, wird fast vollkommene Übereinstimmung mit den Affinitätsmessungen geben. Dies geht am deutlichsten daraus hervor, dass umgekehrt mittels dieser Reaktionen sich ein Wert der normalen chemischen Konstante des Wasserstoffs berechnen lässt, der nahe mit dem erwähnten übereinstimmt. Die Berechnung geschieht nach den folgenden Gleichungen:

$$U'_0 = U - \Sigma E - \int_0^T \frac{7}{2} R\,dT = U - \Sigma E - 6{\cdot}95\,T, \tag{12}$$

$$\left.\begin{aligned} A &= U'_0 - T\int_0^T \frac{\frac{7}{2} RT}{T^2}\,dT - \Sigma F - 2{\cdot}303\,RTC'_{H_2} \\ &= U'_0 - \Sigma F - 16{\cdot}01\,T\lg T - 4{\cdot}571\,TC'_{H_2}, \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

$$\text{oder} \quad -C'_{H_2} = \frac{A - U'_0 + \Sigma F + 16{\cdot}01\,T\lg T}{4{\cdot}571\,T}. \tag{14}$$

U'_0 bedeutet die (fiktive) Wärmetönung bei dem absoluten Nullpunkte. ΣE und ΣF gelten hier für die festen Stoffe und sind algebraisch im Sinne der Reaktionsgleichung zu verstehen. Das Resultat der Berechnung ist für die Reaktion: Chinhydron + H_2 = 2 Hydrochinon nach den früher angegebenen Daten [siehe a) und b) S. 71]

$$-C'_{H_2} = 2{\cdot}597 + 1{\cdot}11 = 3{\cdot}71 \quad \text{bzw.} \quad -C'_{H_2} = 2{\cdot}598 + 1{\cdot}12 = 3{\cdot}72.$$

[1]) Vgl. hierzu A. Langen, Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 25 (1919) und Verfasser, Archiv for Math. og Naturvidenskab. **36**, Nr. 3 (1919); Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 3 (1924).

Nach der Reaktion: 2 Chinon + H_2 = 2 Hydrochinon [siehe a) und b) S. 75 und 76] bekommt man:

$$-C'_{H_2} = 2{\cdot}596 + 1{\cdot}11 = 3{\cdot}71 \quad \text{bzw.} \quad -C'_{H_2} = 2{\cdot}596 + 1{\cdot}09 = 3{\cdot}69.$$

Als Mittelwert ergibt sich also nach den beiden Reaktionen der Wert der normalen chemischen Konstante des Wasserstoffs

$$-C'_{H_2} = 2{\cdot}597 + 1{\cdot}108 = 3{\cdot}71,$$

welcher Wert innerhalb der Fehlergrenze der von Eucken bestimmten Konstante liegt.

Kalorimetrische Messungen.

Es ist immer zufriedenstellend wenn man die elektrochemisch und kalorimetrisch bestimmten Wärmetönungen miteinander vergleichen kann. In unserem Falle lässt sich dies machen durch Kenntnis der Verbrennungswärmen der drei festen Substanzen, sowie der des Wasserstoffs. Man muss aber darauf achten, dass die Reaktionswärme, die als Differenz zwischen den Verbrennungswärmen sich ergeben, an Genauigkeit meistens hinter den elektrochemisch gemessenen stehen werden, selbst wenn man sehr präzise Verbrennungsdaten benutzt.

Wie früher erwähnt, wurden die Verbrennungswärmen des Chinhydrons, Chinons und Hydrochinons als Präzisionsbestimmungen von E. Berner (S. 59) ausgeführt. Die Apparatur ist der Fischer-Wredeschen ähnlich.

Die gefundenen Verbrenungswärmen pro Gramm absolut (Wägungen auf den luftleeren Raum reduziert) wurden für 2 Proben I und II bestimmt zu:

	Chinhydron	Chinon	Hydrochinon
I	a) 6099·2	a) 6065·0	a) 6182·0
	b) 6100·0		
	Mittel: 6099·6		
II	a) 6104·5	a) 6078·0	a) 6200·8
	b) 6104·0	b) 6077·8	b) 6198·9
	Mittel: 6104·2	6077·9	6199·9

Zu den beiden Bestimmungen ist zu bemerken: Die jedesmalige kalorimetrische Genauigkeit ist durchschnittlich 0·14 ‰; die zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Messungen I und II zeigen deshalb, dass der Unterschied zwischen ihnen einer verschiedenen Reinheit der Proben zuzuschreiben ist. In der Tat ist zu den Proben I folgendes

zu bemerken: Das Chinhydron wurde durch Oxydation einer Hydrochinonlösung mittels Eisenalaun dargestellt[1]; die lufttrockene Probe wurde im Achatmörser gepulvert und weiter in 4 bis 5 Tagen im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet. — Das Chinon wurde von Kahlbaum bezogen, es wurde aus essigsäurehaltigem Wasser kristallisiert, getrocknet und dann im Vakuum einmal sublimiert. Das Hydrochinon wurde aus etwa 50% Essigsäure kristallisiert, getrocknet und ebenfalls einmal im Vakuum sublimiert.

Die Proben II stellen noch reinere Präparate dar; das Chinhydron wurde aus 50% Essigsäurelösungen der ebenfalls aus Essigsäure kristallisierten Komponenten gefällt; das Hydrochinon wurde in 50% Überschuss verwendet. Das Präparat wurde an der Luft getrocknet und dann in einem Vakuumexsikkator über Natronkalk mehrere Tage gebracht. Betreffend das Chinon und das Hydrochinon wurde ausdrücklich gezeigt, dass weitere Reinigung keine Änderung der Verbrennungswärme bewirkte; denn die Probe II a) des Chinons war zweimal aus 50% Essigsäure kristallisiert nnd dann einmal im Vakuum sublimiert; die Probe II b) dreimal kristallisiert und einmal sublimiert. Die Probe II a) des Hydrochinons war einmal kristallisiert und zweimal im Vakuum sublimiert; II b) war ebenfalls einmal aus 50% Essigsäure kristallisiert und dreimal im Vakuum sublimiert. Die Verbrennungen wurden mit frisch sublimierten Präparaten ausgeführt.

Um nun weiter zu untersuchen, ob das sublimierte Hydrochinon einen anderen Energieinhalt hat als das kristallisierte — bei Sublimation soll angeblich eine labile Modifikation sich bilden — wurde nach einem Vorschlage von E. Berner die Lösungswärme zweier Präparate von sowohl Hydrochinon wie Chinon in 50% Essigsäure bestimmt. Es ergab sich folgendes Resultat:

	Lösungswärme
Chinon, aus 50% Essigsäure kristallisiert	42·56
Chinon, sublimiert im Vakuum	42·53
Hydrochinon, aus 80% Essigsäure kristallisiert . .	31·09
Hydrochinon, sublimiert im Vakuum	31·28

Zwischen den beiden Hydrochinonproben ist zwar eine kleine Differenz der Lösungswärme zu bemerken, diese ist aber kleiner als der Fehler in der Verbrennungswärme, weshalb er nicht berücksichtigt wurde.

[1] Vgl. Biilmann, Ann. d. Chimie [7] **16**, 339 (1921).

Für die kalorimetrische Bestimmung der Reaktionswärmen zwischen Chinhydron und dessen Komponenten wäre es wichtig, die Verbrennungswärme des Chinhydrons mit derselben Genauigkeit zu kennen wie die des Hydrochinons und Chinons. Da das Chinhydron sich aber nicht ohne weiteres, wie die beiden letzten Stoffe, sublimieren lässt, wegen der ungleichen Tensionen seiner Komponenten, war das Chinhydron voraussichtlich von etwas geringerer Reinheit als diese. Es dürfte deshalb richtiger sein, zu versuchen das Chinhydron korrektiv auf dieselbe Reinheit wie seine Komponenten zu bringen, als das mutmasslich unreinere mit dem reinen Chinon und Hydrochinon zu vergleichen. Eine Erhöhung[1]) der Verbrennungswärme des Chinhydrons um die mittlere Zunahme von 2·5 ‰ der Verbrennungswärmen von Chinon und Hydrochinon in den beiden Proben, gibt eine korrigierte Verbrennungswärme des Chinhydrons gleich 6119·5 cal./g.

Diese Zahl in Verbindung mit den Verbrennungswärmen 6077·9 und 6199·9 für Chinon und Hydrochinon gibt folgende Werte für die molekulare Verbrennungswärme und die Bildungswärme der drei Stoffe. Ausserdem sind unten die Reaktionswärmen unserer drei Hauptreaktionen und die daraus folgenden Werte der chemischen Konstanten des Wasserstoffs angegeben. Die atomare Verbrennungswärme des Diamantes und die molekulare Verbrennungswärme des Wasserstoffs wurden gleich 94·43 cal. bzw. 68·44 cal. angenommen.

	Chinhydron	Chinon	Hydrochinon
Molare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen	1334·54	656·61	682·29
„ „ „ „ Drucke .	1334·83	656·61	682·58
Bildungswärmen	140·53	46·85	89·32

Die älteren Bestimmungen von Berthelot[2]) und Mitarbeiter sowie Valeur[3]) zeigen für Hydrochinon und Chinon, abgesehen von einer

[1]) Hierzu ist zu bemerken: Die Unreinheit des Chinhydrons ist voraussichtlich zweierlei Art. a) Da das Präparat nicht sublimiert werden konnte, enthielt es möglicherweise Lösungsmittel bzw. andere Verunreinigungen; dieser Umstand dürfte vorzugsweise eine zu kleine Verbrennungswärme bewirken. b) Partielle Verdampfung von Chinon wegen dessen relativ hoher Tension in der Verbindung, würde eine zu hohe Verbrennungswärme geben. Insofern ist die obige Korrektion als recht willkürlich zu betrachten. Für diese spricht aber die Tatsache, dass von sämtlichen Proben der drei Verbindungen die voraussichtlich reinsten die höchsten Verbrennungswärmen zeigen.

[2]) Ann. de Chim. et de Phys. [6] **13**, 311, 333, 335 (1888).

[3]) Ann. de Chim. et de Phys. [7] **21**, 473 (1900).

Bestimmung der Verbrennungswärme des Chinons[1]), höhere Verbrennungswärmen als die Neubestimmungen, wie meistens der Fall ist.

Betreffs der drei behandelten Reaktionen bekommt man folgende thermische Übersicht:

a) Chinhydron + H_2 = 2 Hydrochinon:

$$U_{290} = 38110 \text{ cal.} \quad \text{und} \quad U_0 = 35980 \text{ cal.}$$

(statt elektrochemisch $U_0 = 35546$).

Mit dem elektrochemisch gemessenen Werte (S. 71) $A_{290} = 28470$ berechnet sich: $-C_{H_2} = 0{\cdot}78$.

b) 2 Chinon + H_2 = Chinhydron:

$$U_{290} = 46830 \text{ cal.} \quad \text{und} \quad U_0 = 44496 \text{ cal.}$$

(statt elektrochemisch $U_0 = 44313$).

Mit dem elektrochemisch gemessenen Werte (S. 75) $A_{280} = 35264$ berechnet sich: $-C_{H_2} = 0{\cdot}93$.

c) Chinon + H_2 = Hydrochinon:

$$U_{290} = 42470 \text{ cal.} \quad \text{und} \quad U_0 = 40403 \text{ cal.}$$

(statt indirekt elektrochemisch $U_0 = 39928$).

Mit dem indirekt elektrochemisch gemessenen Werte (S. 77) $A_{285} = 31848$ berechnet sich: $-C_{H_2} = 0{\cdot}74$.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die auf meine Veranlassung von F. Lange gemessenen Molwärmen des Chinons, Hydrochinons und Chinhydrons benutzt zur Berechnung von dem gesamten und freien Wärmeinhalte dieser Stoffe. Es wurden auch die E- und F-Werte für Wasserstoff tabelliert.

2. Es wurden elektromotorische Messungen der Elemente: Hydro-Chinhydronelektrode | Wasserstoffelektrode und Chino-Chinhydronelektrode | Wasserstoffelektrode mit 1 mol. H_2SO_4 als gemeinsamer Elektrolyt bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt.

3. Es wurde dabei ein Neutralstoffeffekt dieser Elektroden besprochen, hervorgerufen durch den Einfluss des Chinhydrons und dessen Komponenten, speziell des Hydrochinons, auf die Wasserstoffionenaktivität, sowie durch die Raumbeanspruchung dieser Stoffe. Die unter 2. gemessenen Ketten wurden für diesen Effekt korrigiert.

4. Die korrigierten Spannungen und deren Temperaturkoeffizient wurden benutzt zur Berechnung der Affinitäten und Wärmetönungen der Reaktionen:

Chinhydron + H_2 = 2 Hydrochinon bzw. 2 Chinon + H_2 = Chinhydron.

[1]) Berthelot und Louginine, loc. cit., S. 333.

Mittels dieser Daten und derjenigen der Molwärmebestimmungen wurde die wahre chemische Konstante des Wasserstoffs nach beiden Reaktionen berechnet, ausgehend von je zwei Versuchstemperaturen. Es ergaben sich die Werte:

$$-C_{H_2} = 1{\cdot}11 \pm 0{\cdot}04 \quad \text{und} \quad 1{\cdot}12 \pm 0{\cdot}04$$

bzw. $$-C_{H_2} = 1{\cdot}11 \pm 0{\cdot}05 \quad \text{und} \quad 1{\cdot}09 \pm 0{\cdot}05\,.$$

5. Nach denselben Prinzipien wurde auch die reine Chinhydronelektrode behandelt. Diese Elektrode, die als eine ungesättigte Chinon-Hydrochinonelektrode aufzufassen ist, wurde auf den gesättigten Zustand dieser Stoffe zurückgeführt mittels Löslichkeitsbestimmungen der beiden Stoffe, sowie mittels Bestimmungen der Lösungswärmen. Mittels der thermischen Daten der entsprechenden Reaktion: Chinon + H_2 = Hydrochinon ergab sich die chemische Konstante des Wasserstoffs zu

$$-C_{H_2} = 1{\cdot}01 \pm 0{\cdot}2\,.$$

6. Es wurden mittels der thermischen Daten der unter 4. erwähnten Reaktionen diejenigen der Reaktion Chinon + H_2 = Hydrochinon, sowie Chinon + Hydrochinon = Chinhydron indirekt berechnet.

7. Unter der Voraussetzung, dass Wasserstoff sich thermokinetisch wie ein ideal zweiatomiges Gas bis zum absoluten Temperaturnullpunkt verhält, wurde die sogenannte normale chemische Konstante des Wasserstoffs berechnet zu $-C_{H_2} = 3{\cdot}71$.

8. Es wurden die Verbrennungswärmen von Chinon, Hydrochinon und Chinhydron auf meine Veranlassung von E. Berner bestimmt. Ebenso wurden von ihm Löslichkeitsbestimmungen an Hydrochinon und Chinon ausgeführt. Diese Messungen wurden benutzt zur Berechnung der Wärmetönungen der erwähnten drei Reaktionen. Es wurde dabei gezeigt, dass diese innerhalb der Fehlergrenzen der kalorimetrischen Messungen mit den elektrischen Messungen übereinstimmen.

9. Es wurde auf die Möglichkeit der Darstellung einer gesättigten Elektrode vom Typus der Hydro- bzw. Chino-Chinhydronelektrode ohne sowohl Salz- wie Neutralstoffehler hingewiesen.

Diese Arbeit wurde durch „Nansenfondet“ und „Statens videnskabelige Forskningsfond“ unterstützt. Ich spreche der Leitung dieser Fonds meinen besten Dank aus.

Oslo, Chemisches Laboratorium der Universität.

Elektrischer Widerstand auf Papier hergestellter dünner Schichten von organischen Flüssigkeiten.

Von

S. S. Bhatnagar, Mata Prasad, N. G. Mitra und **D. L. Shrivastava.**

(Übersetzt von M. Ruhemann.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 25.)

Die Arbeiten von Langmuir[1]), Harkins[2]), Adams[3]) und anderen haben gezeigt, dass, wenn eine Substanz sich auf einer Wasserfläche ausbreitet, die Moleküle sich in einer besonderen Weise orientieren. Chemisch aktive Gruppen, wie Carboxyl, Hydroxyl, Amid, doppelte Bindung usw., richten sich abwärts gegen das Wasser, und die übrigen Molekülgruppen ordnen sich einander parallel auf der Oberfläche an. Diese Ansicht ist durch viele Daten bezüglich der Oberflächenenergie dünner Schichten bei verschiedenen Substanzen, welche sich auf Wasser ausbreiten, bestätigt worden. Hedestrand[4]) hat kürzlich gezeigt, dass die Verdampfungsgeschwindigkeit an einer Wasseroberfläche durch die Gegenwart dünner Ölschichten nicht beeinflusst wird. Aus dieser Beobachtung schliesst er, dass die Ölmoleküle nicht als einfach auf dem Wasser schwimmend aufgefasst werden können; sondern man muss nach Langmuir[5]) annehmen, dass sie durch das elektrische „Streufeld" der Oberflächenmoleküle gebunden und zum Teil im Wasser gelöst sind.

Die obigen Betrachtungen lassen vermuten, dass ein elektrischer Strom, der durch die Ölschichten hindurchgeschickt wird, nicht wie bei Elektrolyten durch die tatsächlichen Bewegungen der Ionen, sondern ähnlich wie bei Metallen durch den Übergang der Elektrizität von einem Radikal zu einem anderen geleitet wird. Die

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 354, 541 (1917).
[3]) Proc. Roy. Soc. A **99**, 336 (1921); A **101**, 452, 516 (1922).
[4]) Journ. Phys. Chem. **28**, 1245 (1924).
[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917).

Schichten werden sich dann statisch und nicht dynamisch verhalten. Hierdurch gewinnt es an Interesse, die elektrische Leitfähigkeit von Flüssigkeitsschichten zu studieren, die auf Oberflächen ausgebreitet sind. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, den elektrischen Widerstand von dünnen Schichten organischer Flüssigkeiten auf dünnem, unglasierten Papier zu untersuchen. Bekanntlich breitet sich ein Tropfen organischer Flüssigkeit aus, wenn er auf die Oberfläche eines solchen Papierstreifens gebracht wird. Die Moleküle der Flüssigkeit werden von der Papieroberfläche adsorbiert, d. h. durch das elektrische „Streufeld" der Oberflächenmoleküle des Papiers chemisch gebunden, und bilden sehr dünne Schichten.

Reinold und Rücker[1]) haben den elektrischen Widerstand dünner Seifenschichten von etwa 10 $\mu\mu$ Schichtdicke untersucht. Die Schichtdicke wurde mittels einer optischen Methode gemessen, die auf der Interferenz zweier Teile eines Lichtstrahls beruht. Die Ergebnisse zeigten, dass die Leitfähigkeit dünner Schichten viel grösser war als die der Flüssigkeiten in grossen Mengen. Das Problem gewann also noch weiter an Interesse, weil es dazu führte festzustellen, ob die spez. Leitfähigkeit dicker Schichten von der der dünnen Schichten sich irgendwie unterscheide. Die bezüglich der Leitfähigkeit dünner Schichten erhaltenen Daten wurden nebenbei noch dazu verwendet, um zu untersuchen, ob das Ohmsche Gesetz auf solche Schichten, wie sie hier betrachtet wurden, Anwendung findet.

Experimenteller Teil.

Die organischen Flüssigkeiten wurden nach den üblichen Methoden gereinigt, und es wurde besonders darauf geachtet, dass der Grad der Reinheit den Ansprüchen genügte. Die Schichten dieser Substanzen wurden auf dünnem, unglasiertem Papier in einer eigens dazu angefertigten Kammer hergestellt (siehe Fig. 1 und 2).

Beschreibung der Filmkammer.

Die Filmkammer bestand aus einer rechteckigen Ebonitzelle mit einem Glasfenster. Das offene Ende der Zelle wurde mittels eines festanliegenden Ebonitdeckels *A* (Fig. 1) geschlossen, der nach Belieben entfernt werden konnte. Durch diesen Deckel war eine Ebonitschraube *B* durchgeführt, die am oberen Ende eine Mutter *C* trug und am unteren Ende einen rechteckigen Rahmen *E*, $5 \times 1{\cdot}5$ cm. In dem Rahmen

[1]) Phil. Trans. A **184**, 505 (1893).

war ein rechteckiger Einschnitt G angebracht, um darauf dünne, unglasierte Papierstückchen anzuleimen, auf denen die Filme nach der unten angegebenen Methode hergestellt wurden. Nach Herstellung der Filme wurde der rechteckige Rahmen in die Kammer eingeführt, und der Deckel fest geschlossen und eingeschraubt, bis der Rahmen gegen die zwei Goldelektroden P und Q drückte, die, wie in der Fig. 2 angegeben, am unteren Ende der Zelle befestigt waren. Die Elektroden waren aussen an der Zelle mit zwei Klemmschrauben P' und Q' verbunden.

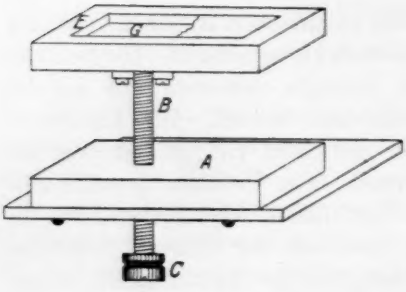

Fig. 1.

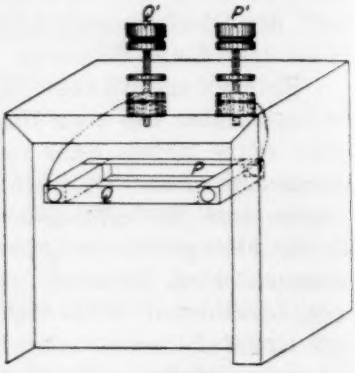

Fig. 2.

Um die Kammer luftdicht zu machen, wurden die Fugen der Zelle mit Wachs überzogen, wodurch die Verdampfung der Filmflüssigkeiten und die Absorption von Feuchtigkeit und sonstigen Verunreinigungen aus der Luft verhütet wurde.

Herstellung dünner Schichten auf Papier.

Dünne, rechteckige, unglasierte Papierstückchen von fast gleicher Grösse wurden mit einer Mischung von Harz und Bienenwachs am Rahmen festgeklebt. Hierzu wurden die vier Seiten des rechteckigen Einschnitts mit einer dünnen Schicht der geschmolzenen Mischung mittels eines Messers überdeckt. Das Papier wurde dann daraufgelegt und an allen vier Seiten leicht angedrückt, so dass der Abdruck der inneren Kanten des Einschnitts sichtbar wurde. Alsdann wurde ein angewärmtes Messer sorgfältig auf alle Seiten gedrückt, wodurch das Wachs geschmolzen wurde und das Papier am Rahmen festklebte. Die Ausbreitung des Wachses auf den den Einschnitt bedeckenden Teil des Papiers wurde sehr sorgfältig verhütet. Mithin war der Flächeninhalt des vom Wachs begrenzten Papiers stets gleich dem des Einschnitts.

Die Mischung von Bienenwachs und Harz wurde deshalb gewählt, weil sie sich im Gegensatz zu den gewöhnlichen Wachs- und Leimsorten nicht über diejenigen Papierteile hinaus ausdehnt, auf die das Messer aufgedrückt wird. Ferner war ihre Anwendung deshalb notwendig, weil die angewandten organischen Flüssigkeiten sich nicht über den mit Wachs überzogenen Teil ausbreiten. Diese Vorsichtsmassregel ist unumgänglich zur genauen Bestimmung der Dicke der Schichten.

Es wurden auch alle Luftblasen zwischen dem Papier und dem Ebonitrahmen in der Nähe der Kanten sorgfältig entfernt, weil sonst die Flüssigkeit auf einen Teil der mit Wachs überzogenen Fläche übertritt und die genaue Berechnung der Schichtdicke unmöglich wird.

War das Papier sorgfältig angeklebt, so wurde mittels einer feinen Kapillarpipette eine sehr kleine Menge der Flüssigkeit auf den nicht mit Wachs überzogenen Teil gebracht. Adams[1]) hat beobachtet, dass bei der Bestimmung einer Flüssigkeitsmenge durch Zählung der Tropfen aus einer Kapillarpipette keine wesentlichen Fehler entstehen. Die in der vorliegenden Untersuchung benutzte Kapillarpipette bestand aus einem Rohr, das an einem Ende zu einer dünnen Kapillare vom verlangten Durchmesser ausgezogen war. Am anderen Ende des Rohres war eine gute Gummikappe angebracht, so dass man durch Entlasten bzw. Zusammenquetschen der Kappe die Flüssigkeit einsaugen oder tropfenweise austreten lassen konnte.

Die Kapillarpipette wurde, vor ihrer Verwendung mit einer zu untersuchenden Flüssigkeit, mit Chromsäure und destilliertem Wasser sorgfältig gereinigt und schliesslich im Trockenschrank getrocknet. Hiernach wurde das konstante Gewicht eines aus der Pipette austretenden Flüssigkeitstropfens dadurch festgestellt, dass man das Durchschnittsgewicht von 10 Tropfen bestimmte und daraus das Gewicht des einzelnen berechnete. Das Ergebnis zeigt Tabelle 1.

Aus diesen Ergebnissen zeigt sich, dass die hier angewandte Methode zur Bestimmung des Gewichts eines Flüssigkeitstropfens einen Fehler von weniger als 3·5% ergibt, sogar beim extremen Fall von Methylacetat. Wenn das Gewicht eines Tropfens bekannt war, konnte die Dicke einer durch einen Tropfen gebildeten Schicht aus dem Flächeninhalt der Schicht und dem spez. Gewicht der sich ausbreitenden Flüssigkeit berechnet werden. Der Flächeninhalt des Einschnitts, welcher dem der Schicht gleich war, betrug 4·32 qcm.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. A **99**, 336 (1921).

Tabelle 1. Gewicht eines aus der Kapillarpipette austretenden Tropfens.

Flüssigkeit	Gewicht von 10 Tropfen in g	Durchschnittsgewicht von 10 Tropfen in g	Gewicht eines Tropfens in g
Äthylalkohol	0·0714 0·0719 0·0716	0·0715	0·0072
Butylalkohol	0·0799 0·0804 0·0799	0·0801	0·0080
Isopropylalkohol . . .	0·0713 0·0714 0·0711	0·0713	0·0071
Methylacetat	0·0721 0·0767 0·0733	0·0740	0·0074

Messung des Widerstandes dünner Schichten.

Es erwies sich als möglich, Schichten von der Grössenordnung von 10^{-3} cm Dicke auf dem Papier herzustellen und ihren Widerstand zu messen. Die Widerstände noch dünnerer Schichten ergaben sich als zu gross, als dass sie mit der hier angewandten Methode bestimmt werden konnten. Folgende Versuchsanordnung wurde benutzt, um den Widerstand der Schichten zu messen (siehe Fig. 3).

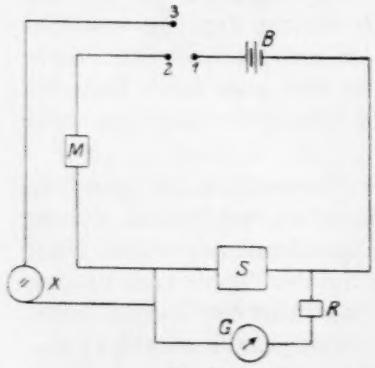

Fig. 3.
B = Edisonzellen. G = Brocasches Galvanometer. S = „Shunt“ kasten (Widerstandskasten als „Shunt“ geschaltet). R = Widerstandskasten in Serie mit G. X = Filmzelle. M = Normal-Megohm ($10^6\ \Omega$). 1,2 1,3=Schalter.

Um den Widerstand zu messen, wurde der mittlere Ausschlag bei Schichten einer bestimmten Dicke festgestellt. Die Widerstände in S und R wurden dann so eingestellt, dass der mit dem im Kreise befindlichen Megohmwiderstand ($10^6\ \Omega$) erhaltene Ausschlag hiermit übereinstimmte. Mit Hilfe dieser Werte konnte der Widerstand der Schichten (x) leicht berechnet werden.

Widerstand dünner Schichten einer Mischung von Aceton mit Essig- bzw. Propionsäure.

Mischungen von Säuren mit Aceton in bestimmten Verhältnissen wurden bereitet, und die Schichten in der oben angegebenen Weise hergestellt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben:

Tabelle 2. Mischung von Essigsäure mit Aceton.

Kennziffer	Gewichtsverhältnis von Essigsäure zu Aceton	Gewicht der zur Herstellung des Films verwandten Mischung in g	Beobachteter Widerstand in Ω
1	1: 6·59	0·0198	$3{\cdot}19 \cdot 10^6$
	1: 6·59	0·0297	$2{\cdot}03 \cdot 10^6$
2	1: 9·84	0·0198	$5{\cdot}55 \cdot 10^6$
	1: 9·84	0·0297	$2{\cdot}68 \cdot 10^6$
3	1:19·91	0·0196	$9{\cdot}197 \cdot 10^6$
	1:19·91	0·0294	$5{\cdot}170 \cdot 10^6$

Tabelle 3. Mischung von Propionsäure mit Aceton.

Kennziffer	Gewichtsverhältnis von Propionsäure zu Aceton	Gewicht der zur Herstellung des Films verwandten Mischung in g	Beobachteter Widerstand in Ω
1	1: 7·008	0·0200	$4{\cdot}340 \cdot 10^6$
	1: 7·008	0·0300	$3{\cdot}001 \cdot 10^6$
2	1:10·15	1·0199	$5{\cdot}85 \cdot 10^6$
	1:10·15	0·0299	$2{\cdot}94 \cdot 10^6$
3	1:21·95	0·0198	$11{\cdot}64 \cdot 10^6$
	1:21·95	0·0297	$6{\cdot}01 \cdot 10^6$

Bei diesen Versuchen wurde die Beobachtung gemacht, dass die Ausschläge ungleichmässig und unzuverlässig werden, wenn die zur Herstellung der Schichten angewandte Flüssigkeitsmenge eine gewisse Grenze überschreitet. Wenn sie nämlich die zur Schichtbildung erforderliche übertraf, sammelte sich die überschüssige Flüssigkeit an verschiedenen Stellen und bildete sogenannte Linsen.

Widerstandsmessung von dünnen Schichten reiner Flüssigkeiten.

Es wurde zuerst versucht, den Widerstand sehr dünner Schichten von reinen Flüssigkeiten nach der Methode von Adams zu messen. Es ergab sich aber, dass das Galvanometer wegen des zu hohen Widerstandes keinen Ausschlag zeigte. Infolgedessen wurde der Widerstand ziemlich dicker Schichten von reinen Flüssigkeiten untersucht. Sie wurden so hergestellt, dass Tropfen der reinen Flüssigkeit auf das Papier gebracht wurden. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Schichten verschiedener anderer Substanzen wurden auch untersucht, so z. B. Äthylacetat, Methyljodid, Äthylbromid, Amylalkohol, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Anilin usw.; da aber ihre Widerstände von sehr hoher Grössenordnung waren ($> 10^8\ \Omega$), so konnten

Tabelle 4.

Kennziffer	Flüssigkeit	Schichtdicke in cm	Berechneter Widerstand in Ω
1	Propylalkohol	$4{\cdot}16 \cdot 10^{-3}$	$34{\cdot}33 \cdot 10^{6}$
		$6{\cdot}24 \cdot 10^{-3}$	$17{\cdot}67 \cdot 10^{6}$
2	Isopropylalkohol	$4{\cdot}10 \cdot 10^{-3}$	$35{\cdot}48 \cdot 10^{6}$
		$6{\cdot}15 \cdot 10^{-3}$	$24{\cdot}26 \cdot 10^{6}$
3	Butylalkohol	$4{\cdot}56 \cdot 10^{-3}$	$14{\cdot}39 \cdot 10^{7}$
4	Isobutylalkohol	$4{\cdot}26 \cdot 10^{-3}$	$25{\cdot}10 \cdot 10^{7}$
5	Methylacetat	$5{\cdot}70 \cdot 10^{-3}$	$34{\cdot}33 \cdot 10^{6}$
		$7{\cdot}60 \cdot 10^{-3}$	$22{\cdot}28 \cdot 10^{6}$

durch diese Methode keine zuverlässigen Ergebnisse erhalten werden; denn der Ausschlag am Galvanometer betrug etwa 0·05 oder 0·1 cm auf einer etwa 120 cm entfernt angebrachten Skala.

Spez. Widerstand von Flüssigkeiten in dicken Schichten.

Der spez. Widerstand von dicken Flüssigkeitsschichten wurde mit einer Modifikation der Kohlrauschschen Brücke gemessen. Es wurde bemerkt, dass, wenn die reine Flüssigkeit in den einen Stromzweig gebracht wurde, der Nullpunkt im Telephon nur dann scharf war, wenn die Widerstände in den anderen Zweigen mit dem der Flüssigkeit der Grössenordnung nach übereinstimmten. Die hier angewandte Modifikation wurde so angeordnet, dass die Widerstände in allen Stromzweigen von der Grössenordnung 10^{5}—10^{6} Ω waren. In einem der Zweige wurde eine Wassersäule verwandt (reines Leitfähigkeitswasser), während die beiden anderen Megohmwiderstände (10^{6} Ω) enthielten. Der Nullpunkt wurde erhalten durch Änderung der Entfernung zwischen den Elektroden des Wasserwiderstandes. Später wurde auch ein Kohlrauschscher Brückenkasten verwendet, der imstande war, Widerstände bis zu $9 \cdot 10^{6}$ Ω zu messen. Die Ablesungen stimmten in beiden Fällen vollkommen überein. Aus dem beobachteten Widerstand wurde der spez. Widerstand berechnet und, wie unten angegeben, verwertet.

Besprechung der Ergebnisse.

Aus den in den Tabellen 2, 3 und 4 angegebenen Resultaten ersieht man, dass der Widerstand einer Schicht mit abnehmender Dicke zunimmt. Der Widerstand eines Leiters wird gegeben durch die Formel

$$R = \frac{d}{a}\varrho, \qquad (1)$$

wobei R den Widerstand, ϱ den spez. Widerstand, d die Entfernung zwischen den Elektroden und α deren Flächeninhalt bezeichnet. Aus der obigen Relation erhellt, dass bei konstantem ϱ und d der Widerstand dem Flächeninhalt der Elektroden umgekehrt proportional ist. Bei den dünnen Schichten ist nun der Flächeninhalt der Elektroden durch das Produkt: Länge mal Schichtdicke gegeben. Da die Länge der Schichten (3·79 cm), sowie die Entfernung der Elektroden (0·685 cm) konstant ist, so ist der Widerstand umgekehrt proportional der Schichtdicke. Bedeuten t_1 und t_2 die Dicken zweier Schichten und R_1 und R_2 die entsprechenden Widerstände, so gilt $\frac{R_1}{R_2} = \frac{t_2}{t_1}$. Dies erhellt aus der Tabelle 5.

Tabelle 5.

$\frac{t_2}{t_1}$: Verhältnis der Schichtdicken	$\frac{R_1}{R_2}$: Verhältnis der Widerstände	Bemerkungen	
1·5	1·57	Mischung Nr. 1	siehe Tabelle 2
1·5	2·07 (?)	„ Nr. 2	
1·5	1·77	„ Nr. 3	
1·5	1·45	Mischung Nr. 1	siehe Tabelle 3
1·5	1·98	„ Nr. 2	
1·5	1·94	„ Nr. 3	
1·5	1·94	Flüssigkeit Nr. 1	siehe Tabelle 4
1·5	1·46	„ Nr. 2	
1·3	1·54	„ Nr. 5	

Zieht man die Versuchsfehler in Betracht, so erkennt man aus der vorstehenden Tabelle, dass die entsprechenden Werte in den ersten beiden Spalten fast übereinstimmen. Hieraus darf man schliessen, dass die Beziehung (1) auf solche Schichten, wie sie hier untersucht wurden, anwendbar ist. Der Widerstand der Schichten wurde dann aus dem spez. Widerstand dicker Schichten berechnet und in der Tabelle 6 mit den beobachteten Werten verglichen.

Die Tabelle 6 zeigt deutlich, dass die beobachteten Widerstände stets grösser als die berechneten waren. Dies ist stets der Fall, wenn Flüssigkeitswiderstände durch Gleichstrom gemessen werden. Es erscheint mithin wahrscheinlich, dass Schichten von 10^{-3} cm Dicke sich wie dicke Flüssigkeitsschichten verhalten. Die Leitung der Elektrizität scheint hier ein Ionenphänomen zu sein und gehorcht dem Ohmschen Gesetz. Es ist wahrscheinlich, dass bei Verwendung dünnerer Schichten

und einer empfindlicheren Methode die Schichten sich statisch verhalten würden. Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet sind in den hiesigen Instituten im Gange.

Tabelle 6.

Flüssigkeit	Spez. Widerstand in Ω	Schichtdicke in cm	Widerstand berechnet in Ω	Widerstand beobachtet in Ω
Propylalkohol	$3{\cdot}09 \cdot 10^5$	$4{\cdot}16 \cdot 10^{-3}$	$13{\cdot}4 \cdot 10^6$	$34{\cdot}33 \cdot 10^6$
	$3{\cdot}09 \cdot 10^5$	$6{\cdot}24 \cdot 10^{-3}$	$8{\cdot}9 \cdot 10^6$	$17{\cdot}67 \cdot 10^6$
Isopropylalkohol	$6{\cdot}99 \cdot 10^5$	$4{\cdot}10 \cdot 10^{-3}$	$3{\cdot}08 \cdot 10^7$	$3{\cdot}55 \cdot 10^7$
	$6{\cdot}99 \cdot 10^5$	$6{\cdot}15 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}06 \cdot 10^7$	$2{\cdot}43 \cdot 10^7$
Butylalkohol	$1{\cdot}46 \cdot 10^6$	$4{\cdot}56 \cdot 10^{-3}$	$5{\cdot}70 \cdot 10^7$	$14{\cdot}39 \cdot 10^7$
Isobutylalkohol	$2{\cdot}33 \cdot 10^6$	$4{\cdot}26 \cdot 10^{-3}$	$9{\cdot}90 \cdot 10^7$	$25{\cdot}10 \cdot 10^7$
Methylacetat	$2{\cdot}05 \cdot 10^5$	$7{\cdot}60 \cdot 10^{-3}$	$4{\cdot}90 \cdot 10^6$	$22{\cdot}28 \cdot 10^6$
	$2{\cdot}05 \cdot 10^5$	$5{\cdot}70 \cdot 10^{-3}$	$6{\cdot}50 \cdot 10^6$	$34{\cdot}33 \cdot 10^6$

Lahore (Indien), Chemische Institute der Universität,
Universität des Punjab.

Ultrarote Absorptionsspektra.

Experimentelle und theoretische Bestimmung der ultraroten Absorptionsspektra einiger organischer Substanzen.

Von

Ladislaus Márton.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 4. 25.)

Einleitung.

Bei der heutigen Entwicklung der exakten Naturwissenschaften erlebt man immer wieder, dass vereinzelt dastehende Teilgebiete durch theoretische Überlegungen in das organische Ganze hereingeschmolzen werden. So ist es auch mit den ultraroten Absorptionsspektren. Ursprünglich ein kleiner Spezialzweig der Optik, der mit anderen Gebieten der Physik oder gar der Chemie herzlich wenig zu tun hatte, gewinnen diese Spektra ständig an Wichtigkeit, immer mehr Arbeiten erscheinen und bald kommt die Zeit (Bjerrum), wo sie zur Erklärung molekularer und atomarer Vorgänge herangezogen werden und dadurch ein Baustein des grossen Gebäudes: „Atomphysik" bilden.

Meine Arbeit hatte zum Zweck, die Absorption organischer Substanzen im kurzwelligen Ultraroten, im Gebiete der Rotationsschwingungsspektra quantitativ zu verfolgen. Diese Untersuchungen waren mit dem Bestreben verbunden, Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und Bandenverteilung festzustellen. Noch wichtiger war mir aber, meine Arbeit der modernen theoretischen Entwicklung anzupassen, — eine theoretische Diskussion meiner Resultate ergibt gute Anwendungsmöglichkeiten der Kratzerschen Rechnungen über anharmonische Schwingungen, sowie der neuesten Arbeiten der Bornschen Schule.

Experimenteller Teil.

a) Versuchsanordnung.

Als Strahlenquelle benutzte ich Nernststifte für 110 Volt Gleichstrom. Um die nötige Konstanz zu erreichen, wurden sie aus Akkumulatorenbatterien gespeist. Der Stromverbrauch der im Laufe der

Arbeit verwendeten Stifte war verschieden, er schwankte im Mittel um 1 Amp. Spannung und Stromstärke wurden beide ständig kontrolliert.

Da nun die Messungen in den meisten Fällen sich bloss bis 4·5 μ erstreckten, so wurden hauptsächlich Absorptionsgefässe aus Quarz gebraucht. Für Flüssigkeiten in kleiner Schichtdicke standen mir bei Zeiss verfertigte kleine Quarzküvetten zur Verfügung, und zwar mit folgenden Schichtdicken:

1·0035 mm, 0·095 mm, 0·0187 mm und 0·0013 mm.

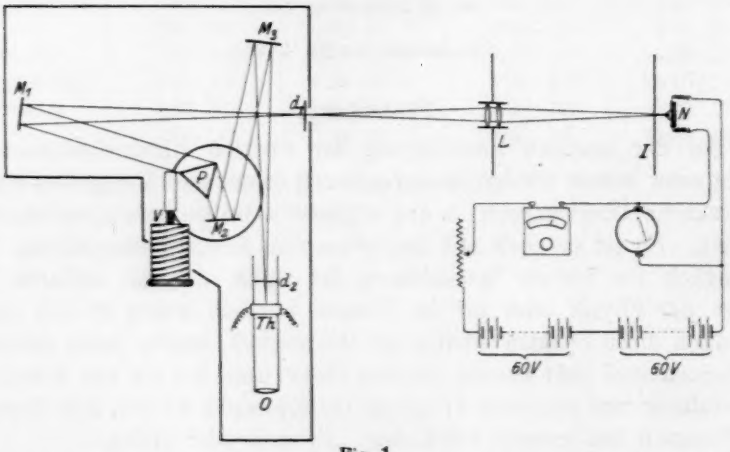

Fig. 1.

N = Nernststift, I = Irisblende, L = Flusspatlinsen, $d_1\,d_2$ = Spalt, $M_1\,M_3$ = Konkavspiegel, M_2 = Planspiegel, P = Steinsalzprima, Th = Thermosäule, V = Mikrometerschraube, O = Okular.

Für die 10 mm Schicht habe ich zwei gleich gebaute Küvetten verwendet; sie bestanden aus gefärbten Glasklötzen von den Dimensionen $3 \times 4 \times 1$ cm, mit einer runden mittleren Öffnung. Gegen die planparallel geschliffenen Seiten wurden durch Federn Quarz- bzw. Flussspatplatten gedrückt. — Die wenigen Versuche mit Gasen und Dämpfen habe ich mit einem 15 cm langen Quarzrohr ausgeführt. Diesem waren sehr klare Fenster aus Quarzglas aufgeschmolzen.

Das benutzte Spektrometer (Fig. 1) war von Hilger, London, verfertigt. Die Anordnung des ganzen Apparates ist der Figur zu entnehmen. — Das Spektrometer selber war in eine Kiste eingebaut, welche innen mit Watte und aussen mit Weissblech bekleidet war, um Temperaturschwankungen möglichst auszuschalten.

Die Thermosäule war mit einem von Chauvin & Arnoux, Paris, stammenden Drehspul-Spiegelgalvanometer verbunden. Dasselbe besass eine Empfindlichkeit von etwa 10^{-8} Volt pro Skalenteil bei 3·5 m Skalenabstand.

b) Ausführung der Messungen.

Trotz der beschriebenen Wärmeisolierung liess sich keine ausreichende Konstanz der Temperatur erreichen, wodurch der Galvano-

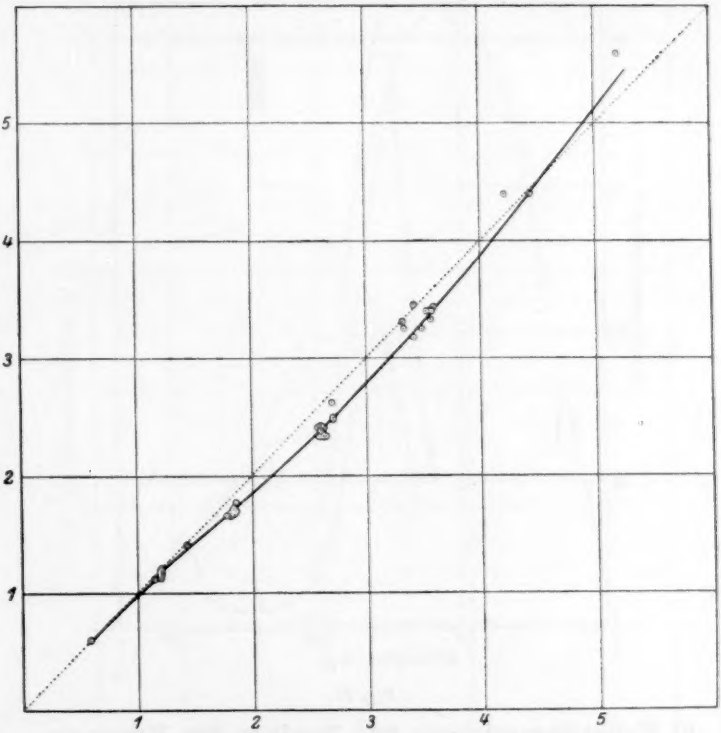

Fig. 2.

meternullpunkt immer wanderte. Um diese Störung zu eliminieren, wurden die Messungen auf folgende Weise ausgeführt.

Zuerst wurde bei geschlossenem Klappschirm der Nullpunkt des Galvanometers bestimmt. Nun wurde der Klappschirm geöffnet und ohne Absorptionsgefäss kam die gesamte Intensität bei der bereits eingestellten Wellenlänge in den Apparat. Nach Ablesung des Galvanometerausschlages wurde die Küvette mit der Substanz vor den Spalt geschoben, wobei der Rückgang des Ausschlages beobachtet wurde.

Danach kam wieder eine Totalintensitäts- und eine Nullpunktsbestimmung. Die gewonnenen Werte wurden immer gemittelt. Die Ausmessung eines Spektrums erfolgte auf diese Weise, indem das gesamte Gebiet von 0·1 zu 0·1 μ gemessen wurde. In manchen Fällen wurden auch kleinere, in anderen grössere Intervalle gewählt. — Die Ablesungen wurden dann in die Werte der Durchlässigkeiten $\left(\frac{J}{J_0}\right)$ umgerechnet.

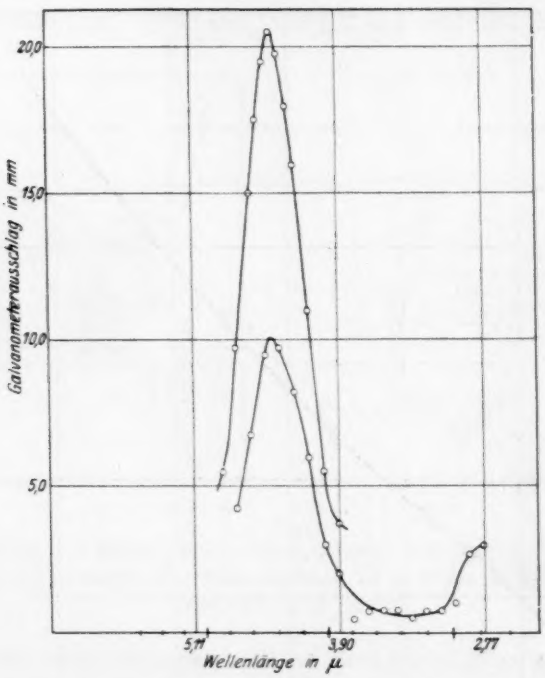

Fig. 3.

c) Wellenlängeneichung und Präzision der Messungen.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, ist das Hilgersche Spektrometer mit einer Wellenlängentrommel versehen. Leider hat sich der Apparat im Laufe der Zeit soweit verändert, dass die an der Trommel angegebenen Wellenlängen nicht mehr richtig waren. Es war deshalb nötig, eine Korrektion einzuführen.

Ich habe manche Versuche ausgeführt, um die Apparatenskala mit wahren Wellenlängen eichen zu können. Dies ist aber nur teilweise gelungen, weshalb die in den nächsten Kapiteln angegebenen Zahlen eine maximale Genauigkeit von $\pm 0{\cdot}02\,\mu$ besitzen.

Die Korrektion ist auf Fig. 2 durchgeführt. Als Ordinaten sind die Wellenlängen der Messungen verschiedener Autoren aufgetragen, die Abszissen enthalten dieselbe Bandenwellenlängen am eigenen Apparat abgelesen. Das Verfahren stellt somit eine Mittelung dar.

Einen sehr genauen Punkt dieses Eichverfahrens hat die Emissionsbande der Bunsenflamme ergeben (Fig. 3); das Maximum bei

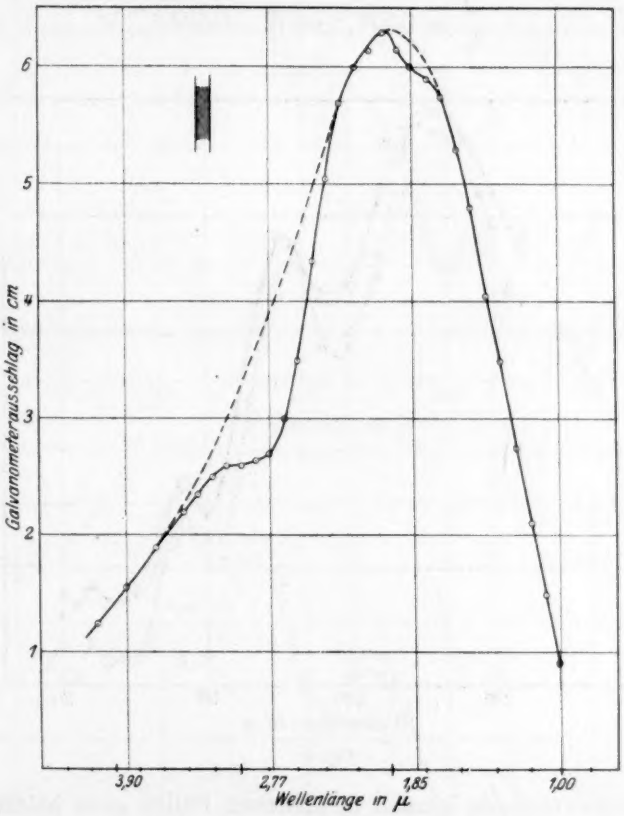

Fig. 4.

$4{\cdot}44 \pm 0{\cdot}01\,\mu$ liegt nahe an dem von Paschen[1]) gemessenen Wert: $4{\cdot}40\,\mu$.

Was die Präzision der Intensitätsmessungen anbetrifft, so sind diese ziemlich schwankend. Dies ist in der Hauptsache in der Inkonstanz des Nullpunktes begründet. Nicht einmal die Berechnung von Mittel-

[1]) Ann. d. Physik **53**, 336 (1894).

werten hilft dem ganz ab. Ein Beispiel illustriert vielleicht am besten die Verhältnisse. Ich bekomme z. B. bei verschiedenen Messungen an derselben Substanz und bei konstanter Schicht für die Durchlässigkeit $\frac{J}{J_0}$ folgende Werte:

Benzol, 1·0035 mm Schicht, 3·0 μ.

$$\frac{J}{J_0} = 0{\cdot}593,\quad 0{\cdot}572,\quad 0{\cdot}592.$$

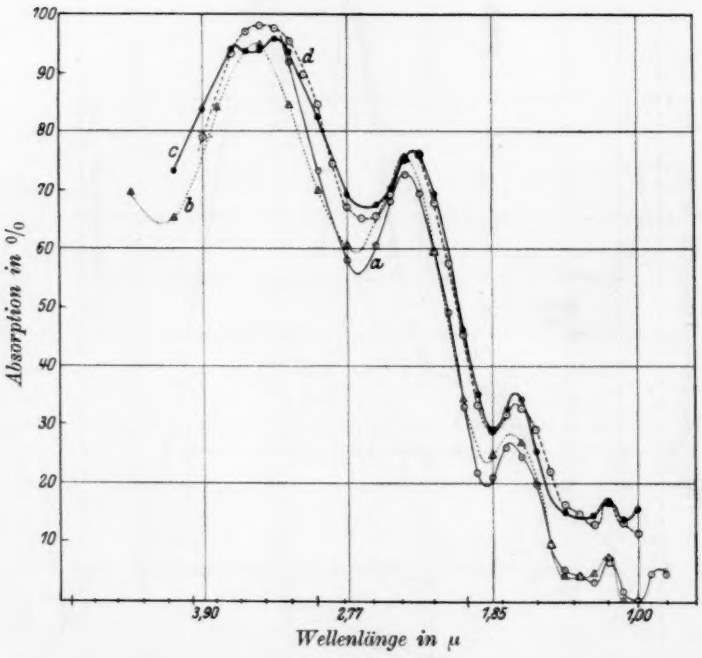

Fig. 5.

Die Schwankungen können in manchen Fällen ganz beträchtliche Werte erreichen. Besonders ist das der Fall in den beiden extremen Gebieten, d. h. bei sehr starker und sehr schwacher Absorption. Dagegen sind die Werte mittlerer Absorption etwas genauer.

d) Versuchsresultate.

Die Ergebnisse meiner Messungen sind in den Fig. 5 bis 9 zusammengestellt. Die Figuren enthalten in den meisten Fällen nur eine Messung für jede Substanz, und zwar meistens in 1 mm Schichtdicke. Als Ordi-

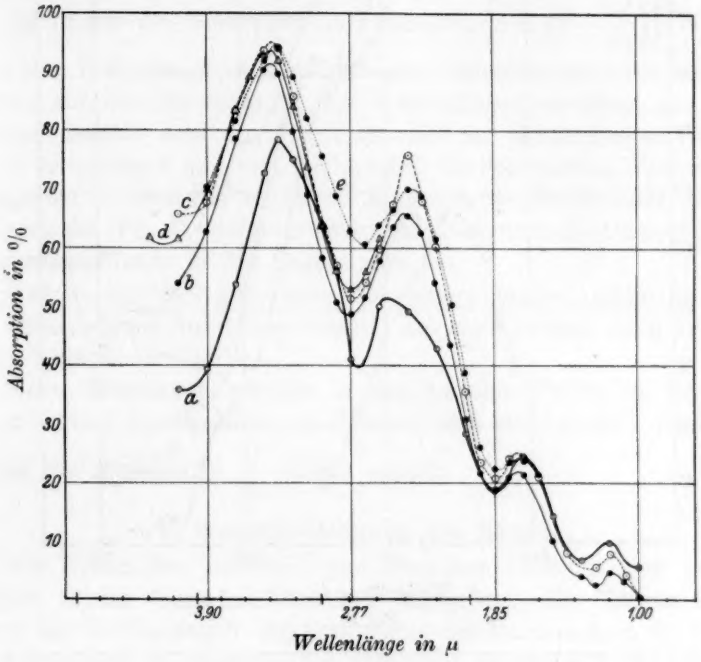
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
Absorption in %
a
b
c
d
e
3,90
2,77
1,85
1,00
Wellenlänge in μ

Fig. 6.

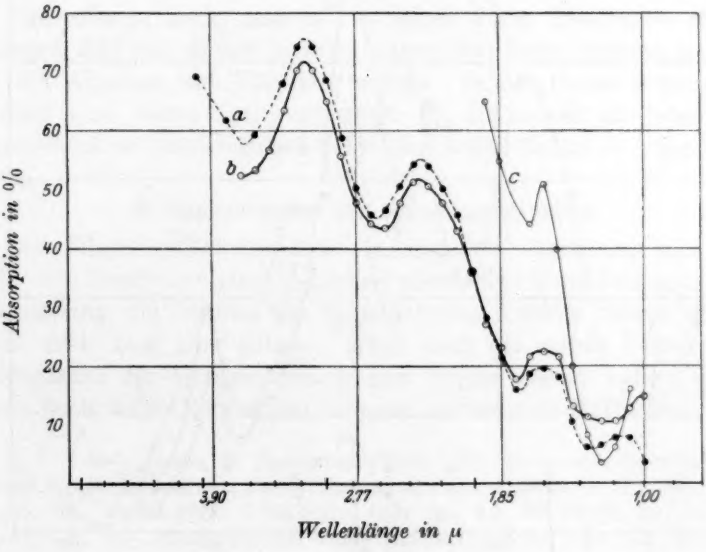
80
70
60
50
40
30
20
10
Absorption in %
a
b
c
3,90
2,77
1,85
1,00
Wellenlänge in μ

Fig. 7.

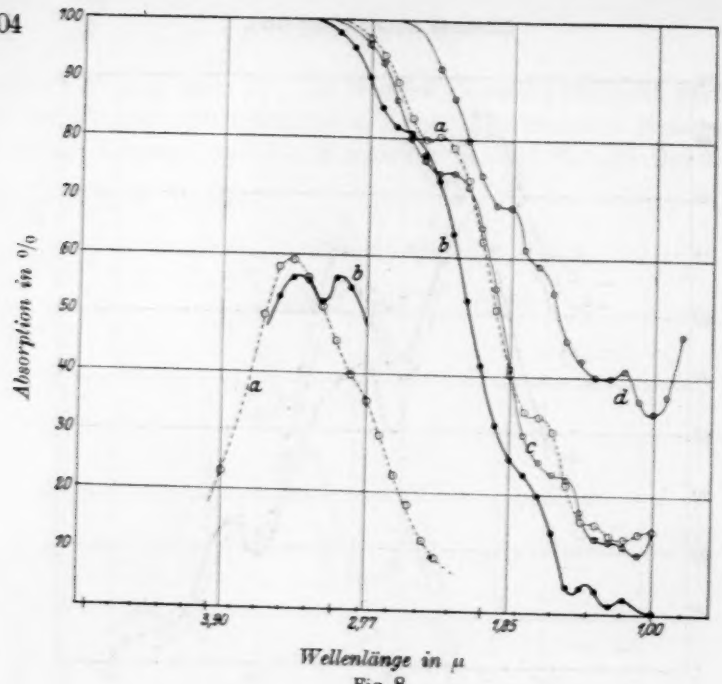
Absorption in %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
a
b
c
d
3,90
2,77
1,85
1,00
Wellenlänge in μ

Fig. 8.

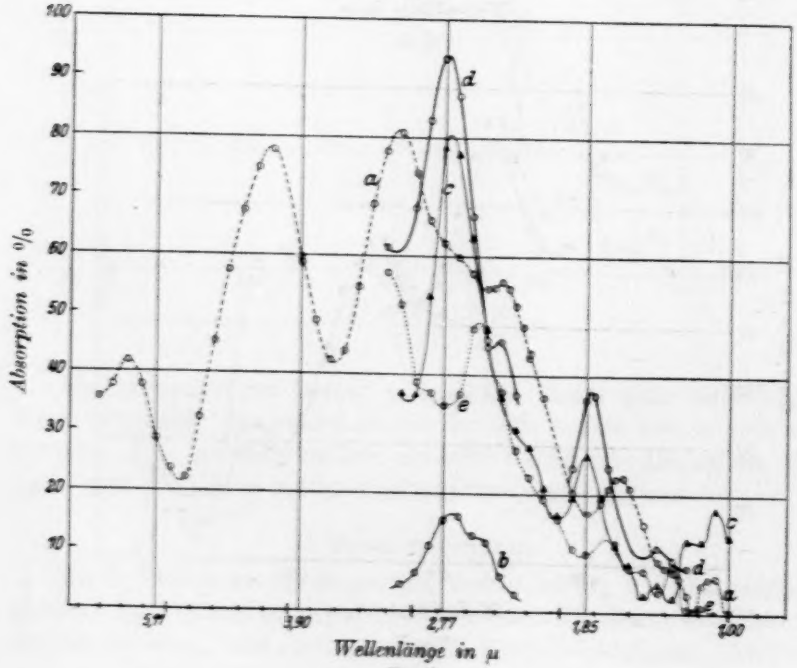
Absorption in %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
a
b
c
d
e
3,90
2,77
1,85
1,00
Wellenlänge in μ

Fig. 9.

nate ist immer die Absorption in Prozenten $\left[100\left(1-\frac{J}{J_0}\right)\right]$, als Abszisse die Wellenlänge in μ aufgetragen. Bemerkt sei noch, dass die Figuren vor der Durchführung der Wellenlängenkorrektion gezeichnet wurden, deshalb sind die Abszissen noch in unkorrigierten Wellenlängen aufgetragen und erst nachträglich die korrigierten Wellenlängen hinzugefügt. Diesen Kurven ist die Emission des Nernststiftes als erste vorangestellt (Fig. 4), sie zeigt sehr charakteristisch die atmosphärische Wasserdampfbande in der Gegend von $3\,\mu$.

Manche der hier gegebenen Substanzen wurden schon mehrfach von verschiedenen Autoren gemessen. Aus der Literatur seien an dieser Stelle folgende erwähnt[1]).

Meine Messungen wurden in den meisten Fällen in mehreren Schichtdicken durchgeführt; als Beispiel gebe ich Tabelle 1 für Toluol, welche die gemessenen $\frac{J}{J_0}$-Werte enthält.

e) Zusammenstellung der Banden.

Auf Grund der Tabelle 1 und ähnlicher Tabellen sind nun die Maxima in der folgenden Tabelle 2 angegeben. Die Tabelle enthält ausser den Wellenlängen und Frequenzen der Maxima auch die Intensitäten derselben in Prozenten der Absorption ausgedrückt und auf 1 mm Schichtdicke bezogen. Ausnahmen bilden polymeres festes Acrolein und Chloroform; beim ersteren ist unter J die Absorption der gemessenen 2·44 mm dicken Scheibe angegeben, beim letzteren beziehen sich die Angaben auf 10·0 mm Schicht. In der Hexan-Benzol-Reihe ist noch eine vierte Spalte eingefügt: J_i; sie enthält die Intensitäten umgerechnet auf isomolekulare Schichten, wobei Benzol = 1 genommen wurde.

f) Besprechung der Messungsresultate.

Die folgende Tabelle 2 ist in mancher Beziehung sehr lehrreich. Die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und Bandenverteilung, die bereits von verschiedenen Autoren betont wurden, treten auch hier klar zutage. Wenn auch die vorhin besprochenen Fehlerquellen der Messgenauigkeit eine Grenze gesetzt haben, so enthalten doch meine Messungen manche interessante Tatsachen.

[1]) V. Henri, Études de photochimie, Paris 1919; Coblentz, Investigations of infra-red spectra, Washington 1905; Puccianti, Il nuovo cimento **4**, 11 (1900); P. Honegger, Diss. Zürich 1922; J. W. Ellis, Phys. Rev. **19**, 546 (1922); **23**, 48 (1924); Bonino, Gaz. chim. italiana **53**, 555 (1923); Lecomte, Compt. rend. **178**, 1530, 1689, 2073 (1924).

Tabelle 1. Toluol. Fig. 6. Kurve *b*.

λ in μ	10·0 mm	10·0 mm	1·0035 mm	0·095 mm	0·095 mm
1·00	—	—	1·000	0·953	—
1·09	0·937	0·932	0·969	0·937	—
1·19	0·757	0·769	0·956	0·949	—
1·27	0·900	0·903	0·976	0·941	—
1·36	0·818	0·818	0·962	—	—
1·44	0·788	0·784	—	—	—
1·52	0·635	0·642	0·900	—	0·944
1·60	0·437	0·432	—	0·952	0·924
1·68	0·314	0·310	0·789	0·926	0·933
1·76	0·290	0·298	0·792	0·935	0·934
1·85	0·310	0·308	0·815	0·959	0·936
1·94	0·281	0·285	0·785	—	—
2·02	0·158	0·214	0·693	0·927	0·918
2·10		0·131	0·566	—	—
2·19			0·461	0·886	0·871
2·29			0·378	0·866	0·862
2·38			0·348	0·869	0·848
2·47			0·366	0·847	0·846
2·57			0·424	0·857	0·841
2·67			0·486	—	—
2·77			0·514	0·842	0·839
2·87			0·495		—
2·98			0·420		0·689
3·08			0·312		0·575
3·20			0·204		0·431
3·31			0·104		0·357
3·43			0·096		0·531
3·54			—		—
3·66			0·215		0·703
3·78			—		—
3·90			0·374		0·895
4·02			—		—
4·14			0·462		0·935

Der Behandlung der konstitutiven Einflüsse möchte ich eine detaillierte Besprechung der einzelnen Messungen vorausschicken. Ich will dabei in der Reihenfolge der Tabelle 2 vorgehen und jede Substanz einzeln besprechen. Bei Anführung der Messungen anderer, zwecks Vergleichs mit meinen Resultaten, will ich mich auf die Mitteilung derjeniger Zahlenwerte beschränken, die in mein Gebiet fallen.

Hexan (Fig. 5, Kurve *a*). Die Messung ergab Banden bei

1·19 1·38 1·73 2·36 3·41 μ.

Die Substanz wurde früher schon von Coblentz (loc. cit.) gemessen. Seine Messungen ergaben Maxima bei 2·42, 3·43, 4·2 μ. Ellis[1]) fand Bandenmaxima bei 0·925, 1·03, 1·195, 1·38, 1·72, und 1·81 μ. In unserem Institute sind Messungen von Frl. Honegger durchgeführt worden; sie bekam für die Bandenwellenlängen folgende Werte 2·4, 3·4 μ.

[1]) Phys. Rev. **23**, 48 (1924).

Tabelle 2.

	λ in μ	$\nu \cdot 10^{-12}$	J	J_i
Hexan	1·19	252·0	6·6	9·4
	1·38	217·4	3·0	4·3
	1·73	173·4	26·5	36·5
	2·36	127·2	73·0	85·4
	3·41	88·0	99·5	100·0
Cyclohexan	1·19	252·0	7·0	8·6
	1·36	220·6	2·0	2·5
	1·74	172·5	28·9	34·1
	2·38	126·1	75·4	81·9
	3·49	86·0	94·5	97·1
Methylcyclohexan	1·19	252·0	17·0	23·4
	1·71	175·7	35·0	46·1
	2·33	128·9	76·5	87·5
	3·32	90·4	95·7	98·9
	3·63	82·7	94·5	98·4
Dimethylcyclohexan	1·19	252·0	17·0	26·2
	1·36	220·6	15·0	23·3
	1·71	175·7	33·0	47·8
	2·33	128·9	76·5	90·4
	3·43	87·5	98·0	99·8
Benzol	1·19	252·0	9·5	9·5
	1·70	176·7	24·0	24·0
	2·47	121·5	51·0	51·0
	3·30	90·9	78·0	78·0
Toluol	1·19	252·0	4·5	5·6
	1·71	175·7	21·5	25·4
	2·40	125·0	65·5	72·1
	3·38	88·8	91·0	94·4
o-Xylol	1·19	252·0	7·5	10·1
	1·71	175·7	25·0	32·4
	2·38	126·1	75·5	85·3
	3·37	89·1	95·0	98·3
m-Xylol	1·19	252·0	11·5	15·5
	1·71	175·7	28·0	36·5
	2·38	126·1	70·0	81·0
	3·39	88·5	93·5	97·7
p-Xylol	1·19	252·0	9·6	13·3
	1·71	175·7	27·0	35·4
	2·42	124·0	68·5	79·9
	3·39	88·5	93·5	97·7
Mesitylen	1·19	252·0	9·1	14·1
	1·72	174·5	22·0	32·1
	2·37	126·8	70·0	84·7
	3·33	90·0	94·4	98·7

Tabelle 2 (Fortsetzung).

	λ in μ	$\nu \cdot 10^{-12}$	J	J_i
Fluorbenzol	1·14	263·5	8·0	8·4
	1·60	187·7	20·0	20·9
	2·33	128·9	55·0	56·8
	3·14	96·6	76·0	77·5
Chlorbenzol	1·00	300·0	15·0	17·0
	1·60	187·7	23·0	25·9
	2·35	127·8	52·0	56·8
	3·14	96·6	72·0	76·7
Propylaldehyd	1·00	300·0	14·0	
	1·36	220·6	15·0	
	1·64	183·0	33·0	
	2·29	131·5	80·0	
	3·34	89·8	100·0	
iso-Butylaldehyd	1·19	252·0	13·0	
	1·36	220·6	12·0	
	1·64	183·0	29·0	
	2·32	129·3	80·0	
	3·38	88·8	100·0	
Aceton	1·14	263·5	2·5	
	1·43	210·0	4·0	
	1·77	169·7	23·0	
	2·43	123·5	80·0	
	2·96	101·5	100·0	
	3·26	92·1	100·0	
Acrolein	1·00	300·0	12·0	
	1·28	234·5	11·0	
	1·55	193·8	23·0	
	2·20	136·3	75·0	
	3·48	86·2	100·0	
Acrolein fest, polymerisiert	0·80	375·0	47·0	
	1·22	246·0	41·0	
	1·85	162·2	69·0	
	von 2·45 an vollständige Absorption			
Chloroform	1·14	263·5	6·0	
	1·36	220·6	7·0	
	1·66	180·9	13·0	
	2·38	126·1	55·5	
	3·10	96·8	81·0	
	4·15	72·3	78·0	
	5·40	55·5	42·0	
Phosgen	1·11	270·5		
	1·45	207·0		
	1·850	162·3		
	2·40	125·0		
	2·730	109·9		
Thiophosgen	1·36	220·6		
	1·74	172·5		
	2·530	118·7		

Die von mir benützte Substanz war optisch reines Hexan, nach den Vorschriften von F. W. Klingstedt[1]) hergestellt. Die Messung in 10·0 mm Schicht konnte nur bis 1·85 μ durchgeführt werden, sie ergab bis dahin zwei Banden mit den Maxima 1·19 und 1·38 μ. Die Messung in 1·0035 mm Schicht bestätigte diese Banden und ergab noch zwei weitere bei 1·73 und 2·36 μ, die Hauptbande bei 3·41 μ dagegen wurde in 0·095 mm Schicht gemessen. Die beiden Messungen in 0·095 mm Schicht schmiegen sich gut aneinander. Die Messung in 0·0187 mm Schicht erleichtert die Bestimmung des 3·4 μ Bandenmaximums.

Die Banden bei 2·36 und 3·41 μ sind mit denjenigen von Coblentz bei 2·42 und 3·43 μ gut zu identifizieren, dagegen fand ich von seiner 4·2 μ Bande keine Spur, was auch durch die starke Absorption meiner Quarzküvetten in dieser Gegend erklärt werden kann. Die Messungen von Ellis sind auch in bester Übereinstimmung mit den meinigen.

Die Form der Absorptionskurve, auf der man die Lagen der Banden, deren Höhen und Breiten gut sieht, ist auf Fig. 5, Kurve *a* gezeichnet.

Cyclohexan (Fig. 5, Kurve *b*). Über diese Substanz habe ich nur bei Lecomte[2]) eine Notiz gesehen, er gibt eine Bande bei 3·60 μ an. Da mir ziemlich wenig Substanz zur Verfügung stand, so konnte keine Messung in 10·0 mm Schicht ausgeführt werden. Ich fand Banden bei:

1·19 1·36 1·74 2·38 3·49 μ.

Die beiden Messungen in 1·0035 mm Schicht geben nicht immer übereinstimmende Resultate, so dass nur eine Messung in grösserer Schichtdicke die Existenz der 1·36 μ-Bande beweisen könnte. Dagegen sind die Maxima bei 1·19, 1·74, 2·38 und 3·49 μ durch mehrere Messungen bestätigt.

Methylcyclohexan (Fig. 5, Kurve *c*) wurde ebenfalls nur von Lecomte gemessen; er gibt aber keine Zahlen an. Die von mir gefundenen Banden sind:

1·19 1·71 2·33 3·32 3·63 μ.

Hier konnte die Existenz einer 1·36 μ-Bande gar nicht festgestellt werden, so sehr divergieren die Messungen bei kurzen Wellenlängen. Weit mehr Interesse beansprucht die Auflösung der 3·5 μ-Bande in zwei Komponenten mit den Wellenlängen 3·32 und 3·63 μ. Die Auflösung dieser Doppelbande ist trotz der beträchtlichen Spaltbreite ziemlich klar.

[1]) Academie Abo 1924, S. 66; Bull. Soc. Chim. Biol., März 1924.

[2]) Compt. rend. **178**, 1530, 1698, 2073 (1924).

Dimethylcyclohexan (Fig. 5, Kurve *d*). Es stand mir so wenig von dieser Sustanz zur Verfügung, dass nur eine einzige Messung gemacht werden konnte, sie ergab die Banden:

1·19 1·36 1·71 2·33 3·43 μ.

Dadurch fehlt es an einer Kontrolle, um so mehr, als hier auch keine Literatur[1]) vorlag. Alle Maxima sind ziemlich ausgeprägt, eine Ausnahme bildet, wie auch vorher, die 1·36 μ-Bande, die auch da verschwommen ist.

Benzol (Fig. 6, Kurve *a*) ist eine der am häufigsten gemessenen Substanzen. Ich muss darauf verzichten, die überaus reichhaltige Literatur über Benzol aufzuzählen, an dieser Stelle seien nur die wichtigsten Arbeiten erwähnt.

Eine der ältesten Arbeiten ist diejenige von Puccianti. Er misst drei Banden, und zwar bei

1·71 2·17 und 2·50 μ.

Coblentz gibt eine grosse Anzahl von Banden an:

1·02 1·43 1·68 2·18 2·49 2·7 3·25 4·4 μ.

Bei Ellis findet man folgende Werte:

0·885 1·145 1·39 1·66 1·73—1·79 1·85 1·90 2·18 μ

und bei Frl. Honegger: 3·2 μ.

Meine eigenen Messungen ergaben:

1·19 1·70 2·47 3·30 μ.

Meine Messungen zeigen eigentümliche Schwankungen. Worauf das zurückzuführen ist, konnte nicht festgestellt werden. Die stärksten Schwankungen zeigen sich bei der 2·47 μ-Bande: ihre Wellenlänge konnte auch deshalb nur annähernd geschätzt werden. — Drei andere Maxima und zwar 1·19, 1·70, 3·30 μ konnte ich mit Sicherheit feststellen, wogegen noch eine weitere Bande bei 1·36 μ nur vermutet, aber nicht sicher gemessen werden konnte.

Toluol (Fig. 6, Kurve *b*). Viel besser sind dagegen meine Messungen an Toluol. Hier ergeben sich ganz eindeutig die Maxima bei:

1·19 1·71 2·40 3·38 μ.

Alle diese Banden sind in 1·0035 mm Schichtdicke gemessen worden, die ersten beiden sind dann noch in 10·0 mm Schicht und die beiden anderen in 0·095 mm Schicht bestätigt worden. Sie sind auch im besten Einklange mit den Messungen verschiedener Autoren. So misst

[1]) Lecomte erwähnt zwar, dass er auch Dimethylcyclohexan gemessen hat, aber er gibt wieder keine Zahlen an.

Coblentz z. B. 1·71, 2·18, 2·41, 3·34 μ, Puccianti 1·70, 2·18, 2·33 und 2·49 μ, Ellis 0·885—0·915, 1·145, 1·375, 1.70, 1·86 und 2·02 μ.

Die verschiedenen Messungen stimmen sehr gut überein.

Xylole. Die drei isomeren Xylole sind einander sehr ähnlich in bezug auf ihre Bandenverteilung. Die vorhin schon mehrfach genannten Autoren haben sich auch mit diesen Substanzen beschäftigt; die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengefasst:

Tabelle 3.

	Coblentz μ	Puccianti μ	Ellis μ	Márton μ
o-Xylol	1·71	1·71	—	1·19
	2·70	2·18	—	1·71
	3·25	2·33	—	2·38
	3·38	2·49	—	3·39
m-Xylol Fig. 6, *d*	1·71	1·71	—	1·19
	3·25 ?	2·18	—	1·71
	3·38	2·33	—	2·38
	—	2·51	—	3·39
p-Xylol	1·71	1·71	0·895—0·915	1·19
	3·25 ?	2·18	1·02	1·71
	3·38	2·33	1·155	2·42
		2·49	1·38	3·39
			1·705	
			1·86	
			2·025	

Meine Messungen habe ich als letzte Kolonne dieser Tabelle angefügt. Zwar sind von mir sehr wenig Messungen ausgeführt worden, doch ergeben diese ganz eindeutig die oben angeführten Banden. Bei *o*-Xylol sind die ausgeführten Messungen untereinander sehr gut übereinstimmend, ebenso auch bei *m*-Xylol. Bei *p*-Xylol ist zwar bloss eine einzige Messung ausgeführt worden, jedoch ist sie mit den Messungen anderer im besten Einklang.

Das kann man übrigens auch von *o*- und *m*-Xylol sagen. Die Tabelle zeigt eine so schöne Übereinstimmung, dass die Banden der Xylole als ganz sichergestellt betrachtet werden können. Besonders schön ist die Übereinstimmung bei der 1·71 μ-Bande, aber auch das Hauptmaximum bei 3·37 bzw. 3·39 μ kann als sicher gelten.

Mesitylen (Fig. 6, Kurve *e*). Von den Trimethylbenzolen wurde von mir nur das symmetrische Mesitylen gemessen. Die eine Messung, die ich gemacht habe, ergab vier Maxima und zwar:

1·19 1·72 2·37 3·33 μ.

Alle sind von den zitierten Autoren gemessen worden, jedoch finden sich in der Literatur noch eine Anzahl schwacher Banden, die ich nicht finden konnte. So gibt Coblentz die folgenden Maxima an:

1·70 1·97 2·35 2·7 2·95 3·4 3·65 μ.

Ellis: 0·915 1·015 1·18 1·37 1·705 1·86 2·025 μ.

Eine einzige, die von Ellis bei 1·37 gemessene Bande, lässt sich noch bei mir vermuten, zwischen 2·37 und 3·33 μ aber ist in meiner Kurve keine Erhebung zu entdecken.

Halogenbenzole (Fig. 7). Von Fluorbenzol stand mir wieder nur sehr wenig zur Verfügung, so dass es eben für eine Messung genügte. Die Kurve ist sehr schön und in ihrem Verlauf dem Chlorbenzol sehr ähnlich. Die Maxima sind auch fast die gleichen und zwar:

Chlorbenzol: 1·00 1·60 2·35 3·14 μ,

Fluorbenzol: 1·14 1·60 2·33 3·14 μ.

In der Literatur fand ich bei Coblentz für Chlorbenzol nur eine einzige Bande mit kurzer Wellenlänge angeführt, nämlich 3·26 μ. Frl. Honegger misst 3·3 μ. — Auffallend ist bei den beiden Halogenbenzolen die geringe Absorption; sie absorbieren bedeutend weniger als die Benzolhomologen.

Aldehyde und Ketone (Fig. 8). Die bereits besprochenen Substanzen besassen alle eine gleiche Bandenverteilung, wie sie auch alle von den Stammsubstanzen Hexan und Benzol abgeleitet werden können. Aber auch eine andere Körperklasse wurde von mir in einigen Repräsentanten untersucht, und zwar die der aliphatischen Aldehyde und Ketone.

Die Absorptionsspektra dieser Körper sind charakteristisch verschieden von denjenigen der Benzolderivate. Sie absorbieren bedeutend stärker: in 0·1 mm Schicht absorbieren sie schon mehr, als Benzol in 1 mm. Auch ist die Bandenverteilung abweichend.

Als erster Vertreter dieser Körperklasse sei

Propylaldehyd (Kurve *a*) angeführt. Ich habe fünf Banden gefunden, deren Lage den Wellenlängen

1·00 1·36 1·64 2·29 3·34 μ

entspricht. Die 3·34 μ-Bande konnte nur in 0·0187 mm Schichtdicke gemessen werden, da hier auch, wie bei den folgenden Aldehyden und Aceton in 1·0035 mm Schicht bereits bei 3 μ totale Absorption eintrat[1]).

[1]) Frl. Honegger gibt als Maximum 3·4 μ an.

Ganz analog dem Absorptionsspektrum des Propylaldehyds ist dasjenige des

iso-Butylaldehyds. Es besitzt Maxima bei

1·19 1·36 1·64 2·32 3·38 μ.

Ich habe auch normales Butylaldehyd untersucht, aber es stellte sich nachher heraus, dass das von mir benützte Präparat zersetzt war, weshalb ich auf eine Mitteilung der Zahlenwerte verzichte.

Weit interessanter ist die Messung von

Aceton (Kurve *b*). Es gehört auch zu den Substanzen, die in der Literatur mehrfach erwähnt sind: Coblentz gibt eine Bande bei 3·42 μ an, dieselbe ist bei Henri (Études de Photochimie) mit 3·26 μ angegeben. Frl. Honegger misst: 3·3 μ. Meine Messungen ergaben:

1·14 1·43 1·77 2·43 2·96 3·26 μ.

Für mich war Aceton von Interesse, weil ich die Messungen zur Prüfung des Beerschen Gesetzes mit dieser Substanz ausgeführt habe. Eine besonders sorgfältige Durchmusterung dieses Spektrums ergab eine Auflösung des Hauptmaximums in eine Doppelbande mit den Wellenlängen 2·96 und 3·26 μ. Auffallend ist dabei, dass meine Wellenlängen nach Violett verschoben sind, denn die Mitte dieser Doppelbande liegt bei 3·11 μ gegenüber 3·26 μ bei Henri und 3·42 μ bei Coblentz.

Acrolein (Kurve *c*). Als Vertreter der ungesättigten Aldehyde wurde Acrolein untersucht. Das Präparat stammte von Herrn Prof. Moureu (Collège de France), war ganz besonders rein und mit $^1/_{10000}$ Hydrochinon stabilisiert. Das Spektrum erwies sich als ganz analog dem der gesättigten Aldehyde, die Maxima liegen bei:

1·00 1·28 1·55 2·20 3·48 μ.

Von Frl. Honegger gemessen 3·4 μ.

Ebenfalls von Prof. Moureu wurde eine Art festes, bernsteinähnliches polymerisiertes Acrolein (Kurve *d*) hergestellt. Ich habe seine Absorption an einer 2·44 mm dicken planparallel geschliffenen Scheibe untersucht; es ergaben sich ungefähr dieselben Banden, wie beim flüssigen Acrolein, nur sind sie nach Violett verschoben. Die Wellenlängen sind: 0·80, 1·22, 1·85 μ, bei 2·45 μ fängt eine totale Absorption an.

Mit ganz besonderer Sorgfalt habe ich die Untersuchung des

Chloroforms durchgeführt (Fig. 9, Kurve *a*). Da Chloroform auffallend schwach absorbiert, wurde die ganze Messung in 10·0 mm Schicht ausgeführt. Die erste Messung geschah in einer Quarzküvette.

Da aber diese Quarzküvette in der Gegend von 2·5 μ ein selektives Absorptionsgebiet besass, wurde die Untersuchung in Flusspat weitergeführt. Natürlich ergab sich so die Möglichkeit viel weiter ins Infrarote vorzudringen, als es bei Quarzküvetten möglich war; so habe ich dann $CHCl_3$ bis zu 5·62 μ gemessen. Die verschiedenen Messungen schmiegen sich sehr gut aneinander an, es ergaben sich die Maxima:

1·14 1·36 1·66 2·38 3·10 4·15 5·40 μ.

Alle die Werte stimmen sehr gut überein mit den Messungen verschiedener Autoren; so gibt Coblentz an:

0·84 0·97 1·1 1·2 1·69 2·38 2·49 2·75 3·32 3·8 4·4 5·6 μ.

Bei Ellis sind die Maxima

0·890 1·015 1·145 1·385 1·660 1·835 2·105 2·425 μ

zu finden. Bei Frl. Honegger: 3·3, 4·4, 5·9 μ.

Phosgen und Thiophosgen (Fig. 9). Meine letzten Messungen haben sich mit Phosgen und Thiophosgen beschäftigt. Beide wurden in CCl_4-Lösung untersucht. Ich fand folgende Maxima:

Phosgen (Kurve *c* und *d*) 1·11 1·45 1·850 2·40 2·730 μ

Thiophosgen (Kurve *e*) 1·36 1·74 2·530 μ.

Frl. Honegger hat Phosgen auch untersucht und fand: 2·6 μ.

Ausserdem wurde Phosgen auch in Dampfform untersucht (Kurve *b*), die Messung ergab eine Bestätigung der 2·730 μ-Bande.

Wir haben eine Reihe von Kohlenwasserstoffen untersucht, und zwar einen gesättigten in offener Kette mit sechs *C* (Hexan); dann einen gesättigten Sechsring (Cyclohexan) und dessen zwei Homologen; ferner um den Einfluss der ungesättigten Gruppen zu untersuchen, haben wir Benzol und eine Reihe seiner Derivate genommen. Es stellt sich zunächst als ganz allgemeines Resultat heraus, dass alle diese Substanzen sehr ähnliche Absorptionsspektra bis zu $\lambda = 4$ μ besitzen; es treten fünf oder vier Banden auf, diejenigen bei 3·3 bis 3·5 μ sind am intensivsten und die weiteren bei etwa 2·3, 1·7 (1·36), 1·19 μ treten immer schwächer und schwächer auf. Es ist dies ein ganz auffallendes Resultat, das ganz verschieden ist von demjenigen, das man bei der Absorption der ultravioletten Strahlen beobachtet, wo alle diese Substanzen sehr verschiedene Spektra geben.

Wenn man die Resultate näher betrachtet, so treten gewisse Unterschiede auf und zwar in der Lage, der Deutlichkeit und der Intensität der Banden.

Folgende Tabelle 4 erlaubt die Lagen zu vergleichen:

Tabelle 4.

	Bande I in μ	Bande II in μ	Bande III in μ	Bande IV in μ	Bande V in μ
Hexan	3·41	2·36	1·73	1·38	1·19
Cyclohexan	3·49	2·38	1·74	1·36	1·19
Methylcyclohexan	3·63 3·32	2·33	1·71	—	1·19
Dimethylcyclohexan	3·43	2·33	1·71	1·36	1·19
Benzol	3·30	2·47	1·70		1·19
Toluol	3·38	2·40	1·71		1·19
o-Xylol	3·37	2·38	1·71		1·19
m-Xylol	3·39	2·38	1·71		1·19
p-Xylol	3·39	2·42	1·71		1·19
Mesitylen	3·33	2·37	1·72		1·19
Fluorbenzol	3·14	2·33	1·60		1·14
Chlorbenzol	3·14	2·35	1·60		1·00

Hexan besitzt eine offene Kette, jedoch ist sein Absorptionsspektrum ganz dem der cyclischen Kohlenwasserstoffe analog. Von Hexan zu Cyclohexan werden alle Banden etwas nach grösseren Wellenlängen verschoben. Bei Homologen des Cyclohexans scheint wieder eine Rückverschiebung stattzufinden. In der Benzolreihe ist die Auseinanderschiebung der 2·47 μ und der 3·30 μ Benzolbanden bei allen seinen Homologen besonders auffallend. Ganz dem Benzol ähnlich sind seine Halogensubstituierten. Die Banden sind alle nach Violett verschoben.

Lecomte behauptet in seiner Arbeit, dass Cyclohexan und seine Derivate bei 3·60 μ Banden besitzen, gegenüber den Benzolderivaten, die schon bei 3.25 μ die Hauptmaxima erreichen. Das scheint mir nicht ganz zutreffend zu sein, denn zwischen Benzol und Hexan überschreitet die Wellenlängendifferenz auch bei Coblentz nicht 0·18 μ und bei mir ist sie noch bedeutend kleiner, nämlich 0·11 μ. Da wir jedoch vorhin sahen, dass der Ringschluss einen ziemlich geringen Einfluss ausübt, so ist meine Messung nicht gut mit derjenigen von Lecomte in Übereinstimmung zu bringen.

Deutlichkeit des Auftretens der Banden. Sie steht in naher Beziehung zu der Breite der Banden. Ich verweise auf die Figuren, wo dies am besten ersichtlich ist. Besonders auffallend sind in dieser Hinsicht die Banden IV, sie scheinen in den meisten Fällen so schmal zu sein, dass sie bei den Benzolderivaten überhaupt nicht zu beobachten waren.

Intensität der Banden. Der Ringschluss von Hexan zu Cyclohexan äussert sich auch in Änderungen der Intensitäten. Alle Banden werden intensiver. — In der Benzolreihe ergeben die auf isomolekulare Schichten berechneten Intensitäten einen kontinuierlichen Übergang von Benzol zu Toluol, zu den Xylolen und zu Mesitylen. — Die Intensitäten der Halogenbenzole sind ungefähr die gleichen geblieben, wie bei Benzol.

Verdoppelung der Hauptbande I beim Methylcyclohexan. Man findet zwei Maxima bei $\lambda_1 = 3{\cdot}32\ \mu$ und $\lambda_2 = 3{\cdot}63\ \mu$. Wenn man diese Verdoppelung auffasst als eine Überlagerung der Schwingungsspektra von der Frequenz ν_0 und der Rotationsspektra $\nu_0 - \nu'$ und $\nu_0 + \nu'$, so ist die Entfernung der Maxima gebunden an das Trägheitsmoment der Molekel. Es wäre also:

$$\nu_1 = \nu_0 + m\,\frac{h}{4\,\pi^2 J}$$

$$\nu_2 = \nu_0 - m\,\frac{h}{4\,\pi^2 J}\,.$$

Dann ist

$$\nu_1 - \nu_2 = m\,\frac{h}{2\,\pi^2 J}\,.$$

$$\nu_1 = 90{\cdot}4 \cdot 10^{12} \qquad \nu_2 = 82{\cdot}7 \cdot 10^{12}.$$

$$7{\cdot}7 \cdot 10^{12} = m\,\frac{6{\cdot}55 \cdot 10^{-27}}{2\,\pi^2 J}\,.$$

$$J = m\,\frac{6{\cdot}55 \cdot 10^{-27}}{2\,\pi^2 \cdot 7{\cdot}7 \cdot 10^{12}} = m \cdot 0{\cdot}432 \cdot 10^{-40}.$$

Die Quantenzahl m müsste auf anderem Wege bestimmt werden.

Tabelle 5.
Aldehyde und Aceton.

	Bande I in μ	Bande II in μ	Bande III in μ	Bande IV in μ	Bande V in μ
Propylaldehyd . . .	3·34	2·29	1·64	1·36	1·00
i-Butylaldehyd . . .	3·38	2·32	1·64	1·36	1·19
Aceton	3·26 2·96	2·43	1·77	1·43	1·14
Acrolein	3·48	2·20	1·55	1·28	1·00
Acrolein polym. . .		1·85	1·22		0·80

Lagen der Banden. Wie ich es schon vorher betont habe, weichen die Spektra der Aldehyde von denen der Benzolreihe ziemlich ab. Zwar erkennt man einige Banden wieder, mit kleineren oder

grösseren Verschiebungen, und besonders die Bande I scheint eine für die meisten organischen Substanzen gemeinsame zu sein.

Bei Aceton ist der Abstand zwischen den Banden I und II stark vermindert, gegenüber den Aldehyden: so ist zwischen den Propylaldehydbanden 2·29 μ und 3·34 μ die Wellenlängendifferenz 1·05 μ; bei Aceton liegt dagegen der Bandenschwerpunkt mit 3·11 μ nur um 0·68 μ entfernt von der nächsten Bande bei 2·43 μ. Da sieht man auch dieselbe Auseinanderschiebung der Banden, wie es von Benzol zu seinen Homologen der Fall war.

Diese Auseinanderschiebung geht noch etwas weiter bei Acrolein. Da erscheinen die vorhin betrachteten Banden mit einer Differenz von 1·28 μ. Sonst sind die anderen Banden des Acroleins mit denjenigen des Propyl- und *i*-Butylaldehyds identisch, bloss dass sie etwas nach Violett verschoben sind. — Dieselbe Verschiebung nach Violett, aber in noch verstärktem Masse, sehen wir bei polymerisiertem Acrolein. — So sind meine Resultate über die Wirkung der Doppelbindungen mit denen von Lecomte in bestem Einklange. Die Deutlichkeit der Banden hat gegenüber der der Benzolreihe abgenommen; die einzelnen Banden sind nicht so ausgeprägt und lassen sich schwerer erkennen. Die Intensitäten sind viel grösser als in der Benzolreihe, aber bei den einzelnen Gliedern dieser Körperklasse bleiben sie ungefähr gleich. Bei Aceton bekommen wir auf Grund derselben Rechnung wie bei Methylcyklohexan für das Trägheitsmoment:

$$J = m \frac{6{\cdot}55 \cdot 10^{-27}}{2\,\pi^2\, 9{\cdot}4 \cdot 10^{12}} = m \cdot 0{\cdot}353 \cdot 10^{-40}.$$

Chloroform .	5·40 μ	4·15 μ	3·10 μ	—	2·38 μ	1·66 μ	1·36 μ	1·14 μ
Phosgen . .	—	—	2·730 μ	2·40 μ	1·850 μ	1·45 μ	—	1·11 μ
Thiophosgen .	—	—	2·530 μ	—	1·74 μ	1·36 μ	—	—

Man würde erwarten, dass Chloroform eine ganz andere Bandenverteilung besitzt, als die bisher besprochenen Substanzen. Das ist aber nicht der Fall, was um so auffallender ist, als CCl_4, eine dem Chloroform so nahe stehende Substanz, im kurzwelligen Infraroten absolut nicht absorbiert. Jedenfalls absorbiert auch Chloroform ziemlich schwach, aber eine jede Bande, wie sie in der Hexan-Benzolreihe vorkam, erscheint auch hier wieder.

Ganz anders ist dagegen das Absorptionsspektrum des Phosgen und Thiophosgen. Hier fällt eine 3·3 μ-Bande scheinbar vollständig aus, dagegen erscheint eine starke Bande bei 2·73 μ bzw. 2·53 μ. Auf Grund der gesamten Intensitätsverteilung könnte man vielleicht an-

nehmen, dass hier dieselben Banden, wie in den vorherigen Fällen, vorkommen, nur dass sie eine sehr starke Verschiebung erfahren haben. So wäre ich geneigt anzunehmen, dass die 2·73 μ-Bande des Phosgen mit derjenigen des Benzols bei 3·3 μ identisch ist, für welche Annahme ich natürlich keine Beweise habe.

Im übrigen sind die Phosgen- und Thiophosgenspektra ganz identisch, mit einer Verschiebung beim Thiophosgen gegen das Violette.

Theoretische Besprechung.

g) Die Theorie der Bandenspektra.

Über die Theorie der Bandenspektra ist schon Vieles gearbeitet. Man findet in der diesbezüglichen Literatur so manche schöne zusammenfassende Darstellungen[1]), so dass es unnötig erscheint, an dieser Stelle die Ableitungen der Formeln von Deslandres, Heurlinger, Kratzer usw. zu wiederholen.

Trotzdem sei es mir erlaubt, einige Resultate der theoretischen Bearbeitung dieser Fragen anzuführen, da sie in engem Zusammenhange stehen mit Berechnungen, die ich auf Grund meiner Versuchsergebnisse angestellt habe.

Es ist bekannt, dass man den Deslandresschen Term B der Bandenspektra ebenso aus einfachen Grundannahmen ableiten kann, wie den Balmer-Term der Serienspektra. Man unterscheidet Systeme, die ihr Trägheitsmoment erst durch die Rotation erhalten und solche, die teilweise von der Rotation unabhängig sind. Bei den Letzteren hat man ein ursprüngliches Trägheitsmoment J, welches durch die Rotation nur abgeändert wird. Die Ableitung ergibt im ersten Falle den Balmer-Term

$$R = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{h^3} \tag{1}$$

und im zweiten Falle den Deslandresschen Term

$$B = \frac{h}{8\pi^2 J}. \tag{2}$$

Fassen wir nun zuerst den Fall ins Auge, dass das Molekül bloss eine Rotation ausführt, wobei sich der Rotationszustand quantenhaft ändern kann. Die Rotationsenergie des lediglich heteropolaren Moleküls beträgt

$$E = \frac{1}{2} J\omega^2, \tag{3}$$

[1]) Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., S. 505 ff.; Kratzer, Ergebn. d. exakt. Naturwiss., Bd. I, S. 315; Landé, Fortschritte der Quantentheorie, S. 37; Heurlinger, Zeitschr. f. Physik **1**, 82 (1920) u. a.

wo ω die Winkelgeschwindigkeit bedeutet. Die Quantelung des konstanten Drehimpulsmomentes

$$2\pi J\omega = mh \tag{4}$$

führt zu den erlaubten Rotationszuständen

$$E_r = \frac{1}{2}\frac{mh}{2\pi}\omega = \frac{m^2h^2}{8\pi^2 J} = Bm^2h \tag{5}$$

(m ist immer eine ganze Zahl). Nun ergeben sich die Schwingungszahlen ν_r der Rotationsbanden aus der Bohrschen Frequenzbedingung

$$\nu_r = \frac{E_r - E_{r'}}{h} = \frac{h}{8\pi^2}\left(\frac{m^2}{J} - \frac{m'^2}{J'}\right), \tag{6}$$

worin J und J' fast genau übereinstimmen.

Der zweite Fall ist, dass sich der Rotation der Moleküle noch eine Kernschwingung überlagert, wobei natürlich auch die Schwingungszustände gequantelt sein müssen. Der Einfachheit halber wollen wir nur die Schwingungen in Richtung der Kernverbindungslinie zulassen und ein quasielastisches Kraftgesetz annehmen. In dem Falle wäre die Energie dieser Schwingungen

$$E_s = ph\nu_0, \tag{7}$$

wobei p eine ganze Zahl und ν_0 die Grundschwingung des Oszillators bedeuten. Für ein Molekül, das gleichzeitig rotiert und schwingt, wäre die Energie und Frequenz:

$$E = E_r + E_s; \quad \nu = \nu_r + \nu_s \tag{8}$$

und

$$\nu_r + \nu_s = \frac{h}{8\pi^2}\left(\frac{m}{J} - \frac{m'}{J'}\right) + (p\nu_0 - p'\nu_0') \tag{8a}$$

bei gleichzeitigem Übergang $m \to m'$ und $p \to p'$. Die so berechneten Banden sind die Rotationsschwingungsbanden, mit denen sich meine Messungen beschäftigten.

Ein dritter Fall ist noch möglich und zwar die Änderung der Elektronenkonfiguration. Die Berechnung dieses Falles

$$\nu = \nu_r + \nu_s + \nu_e \tag{9}$$

führt aber zu Schwingungszahlen, die bereits ins optische Gebiet gehören.

Bisher haben wir eine jede Änderung der Quantenzahlen m, m', p, p' zugelassen. Nun beschränkt aber das Auswahlprinzip bei rein harmonischen Schwingungen die Übergänge auf

$$p - p' = 0 \quad \text{und} \quad p - p' = \pm 1$$

und auch die Änderung der Rotationsquantenzahl m auf ± 1. Wenn nun $J = J'$ und $\nu_0 = \nu_0'$ ist, so reduziert sich (8a) bei dieser Auswahl zu

$$\nu_r + \nu_s = \nu_0 \pm \frac{h}{4\pi^2 J}\frac{2m-1}{2} \tag{10}$$

und (6) zu

$$\nu_r = \frac{h(2m-1)}{4\pi^2 J \cdot 2}. \tag{11}$$

Uns interessiert dabei besonders (10). Wir bekommen eine Doppelbande; links und rechts von der Grundschwingung ν_0 ist je eine Schar von äquidistanten Linien gruppiert mit der Differenz

$$\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2 J}. \tag{12}$$

Diese Art Feinstruktur der infraroten Banden wurde besonders schön an Halogenwasserstoffen von Imes[1]), später auch von Colby, Meyer und Bronk[2]) gemessen.

Die hier dargestellte Entwicklung gibt ein grobes Bild von der Entstehung der infraroten Banden. Nun sind aber bei dieser Entwicklung einige Punkte nicht ganz richtig. Erstens wurde eine rein quasielastische Bindung zwischen den Atomen in dem Molekül angenommen. Das ist aber nicht der Fall, und bei unharmonischer Schwingung treten in (7) höhere Glieder einer Reihe, etwa in der Art:

$$E_s = ph\nu_0 + Ap^2 + \cdots \tag{13}$$

auf. Ausserdem findet bei gleichzeitiger Rotation und Schwingung eine Wechselwirkung zwischen den beiden statt. Bei strenger Durchführung der Rechnung ergibt sich für den Energieausdruck[3]):

$$\left.\begin{aligned} E = ph\nu_0 + Bm^2h - h\nu_0 up^2\left(\frac{3}{2} + \frac{15}{2}b + \frac{3}{2}c - \frac{15}{4}b^2\right) \\ - \frac{3}{2}h\nu_0 u^2 pm^2(1+2b) + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Hierbei sind b und c Konstanten. Setzt man den Ausdruck

$$\left(\frac{3}{2} + \frac{15}{2}b + \frac{3}{2}c - \frac{15}{4}b^2\right)u = x, \tag{15}$$

so bekommt man für die reine Oszillationsenergie bei $m = 0$

$$E_s = ph\nu_0(1 - px + \cdots). \tag{16}$$

---

[1]) Astroph. Journ. **50**, 251 (1919).

[2]) Astroph. Journ. **57**, 7 (1923).

[3]) Kratzer, Zeitschr. f. Physik **3**, 289 (1920); Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., S. 739.

In Formel (14) stellt das letzte Glied das Wechselwirkungsglied zwischen Rotation und Oszillation dar. — Die vorkommende kleine Grösse u ist gleich $\frac{\Delta\nu}{\nu_0}$.

Noch einen Schritt weiter geht H. Bell[1]) in seiner kürzlich erschienenen Arbeit über die Halogenwasserstoffe. Sein Modell ist ganz einfach. Der Wasserstoffkern ist im Gleichgewichtsabstande r_0 vom Halogenkern, die Schwingungen erfolgen in der Kernverbindungslinie, die Rotation ist senkrecht dazu. Die Kraftfunktion $U(r)$ längs dieser Linie soll nur von r abhängig sein und hat die Ableitungen U_0', U_0'' usw. Auf dieser Grundlage ergibt sich für die Energie W die Born-Hückelsche Formel

$$\left.\begin{aligned} W^n_{m'} &= U_0 + nh\nu_0\left(1 + \frac{(\beta+3)\,\gamma^2}{2\,\nu_0^2}\,m'^2\right) \\ &\quad - n^2h\delta + \frac{1}{2}\,h\gamma m'^2 - \frac{1}{2}\,\frac{h\gamma^3 m'^4}{\nu_0^2}, \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

wobei n die radialen und m' die Rotationsquantenzahlen bedeutet. Ausserdem sind noch folgende Abkürzungen eingeführt:

$$\left.\begin{aligned} 2\pi\nu_0 &= \sqrt{\frac{U_0''}{\mu}} \\ \beta &= r_0\,\frac{U_0'''}{U_0''} \\ \gamma &= \frac{h}{4\pi^2\mu r_0^2} \\ \delta &= \frac{5\gamma}{48}\left(\beta^2 - 3r_0\,\frac{U_0''''}{5U_0''}\right) \end{aligned}\right\} \tag{17a}$$

μ ist dabei die reduzierte Masse $\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}=\frac{1}{\mu}$ und ν_0 bedeutet die Frequenz der kleinen, harmonischen Schwingungen.

Nun berechnet Bell durch Anwendung der Bohrschen Frequenzbedingung

$$h\nu = W^{n+n_0}_{m'+1} - W^{n_0}_{m'} \tag{18}$$

und der Messresultate von Imes und Colby, Meyer und Bronk an der 3·5 μ-Bande der Halogenwasserstoffe alle vorkommenden Konstanten der Gleichung (17). Die so gewonnenen Werte benützt er dann zur Lösung der Bewegungsgleichung, die er zur Auffindung des Schwingungsbereiches der Atome braucht. Für den Fall, dass Schwingungen ohne

[1]) Phil. Mag. **47**, 549 (1924).

Rotation vorkommen, so dass r_0 der Gleichgewichtsabstand und $U_0' = 0$ ist, kann er die Bewegungsgleichung folgendermassen ansetzen:

$$\mu \ddot{x} = -\frac{d}{dx} U = -U_0'' x - \frac{1}{2} U_0''' x^2 - \frac{1}{6} U_0'''' x^3 - \cdots \quad (19)$$

oder

$$\ddot{x} = -k_1 x - k_2 x^2 - k_3 x^3 - \cdots, \quad (20)$$

wenn x die Verrückung der Partikeln bedeutet. Durch Vergleichung der Koeffizienten in (19) und (20) kann er die k_1-, k_2- usw. Werte bestimmen und die Berechnung der Bewegungsgleichung durchführen. Er bekommt schliesslich folgende Form für die Bewegungsgleichung

$$\left(\frac{\delta}{\gamma} - \frac{\beta}{36}\right)\eta^4 - \eta^2 + 2n\frac{\gamma}{\nu_0} = \left(\frac{\beta^2}{576} + \frac{7}{144}\frac{\beta\delta}{\gamma} + \frac{\delta^2}{16\gamma^2}\right)\eta^6, \quad (21)$$

durch welche auch die Schwingungsbereiche definiert sind. η ist nämlich gleich $\frac{A}{r_0}$, wobei A eine Konstante ist und physikalisch die relative halbe Amplitude bedeutet.

Interessant sind die Resultate, die er auf diesem Wege bekommt. Das Kraftfeld, welches auf den H-Kern wirkt, verursacht eine Unsymmetrie der Schwingungsamplituden in bezug auf das Schwingungszentrum, da die rücktreibende Kraft durch das Feld stark beeinflusst wird. Für die Gleichgewichtsabstände bekommt er

$$r_0 = 0{\cdot}97 \cdot 10^{-8} \text{ cm für } HF$$
$$r_0 = 1{\cdot}27 \cdot 10^{-8} \text{ „ „ } HCl$$
$$r_0 = 1{\cdot}37 \cdot 10^{-8} \text{ „ „ } HBr,$$

was damit gleichbedeutend ist, dass die H-Kerne in die Elektronenschale der Halogene eintauchen und sogar bei den grössten Schwingungen innerhalb der äussersten Elektronenbahnen bleiben. Für die Schwingungszustände bekommt er ein-, zwei- und in maximo dreiquantige Übergänge.

h) Vergleich mit der Erfahrung.

Aus Formel (16) erhält man durch Dividieren mit h die Frequenzen der Oszillationsbanden

$$\nu_s = p\nu_0 (1 - px + \cdots). \quad (22)$$

Nun ergibt sich aus Formel (22), dass zu einer Grundschwingung ν_0 eine Reihe von Oberschwingungen gehören, deren Frequenzen nicht die genauen Vielfachen der Grundfrequenz betragen, sondern ihr gegenüber ein wenig verstimmt sind.

Tabelle 6.

	$\nu_0 \cdot 10^{-12}$	x	Ber.	Beob. Márton	Beob. Coblentz	Beob. Puccianti
Hexan	44·65	0·00701	44·3		43·7	
			88·0	88·0	87·3	
			131·0	127·2	124	
			173·4	173·4		
			215·2	217·4		
			256·4	252·0		
			297·5			
			337			
Dimethylcyclohexan .	44·62	0·00980	44·2			
			87·5	87·5		
			129·4	128·9		
			171·5	175·7		
			212·2	220·6		
			252·0	252·0		
			291·0			
			329·0			
Benzol	46·72	0·01364	46·1		44·4	
			90·9	90·9	92·1	
			134·3	(121·5?)	137	138
			176·7	176·7	178	175
			217·6	220·6	210	208
			257·5	252·0		
			296		294	
Toluol	45·88	0·01062	45·4		44·7	
			89·8	88·8	89·8	
			133·2	125·0	137	137
			175·7	175·7	175	176
			217·2			208
			257·7	252·0		
			297·2			
			335·8			
o-Xylol	45·18	0·00692	44·9		44·4	
			89·1	89·1	88·7	
			132·7	126·1		136
			175·7	175·7	175	175
			217·8			208
			260	252·0		
			303			
			341			
m-Xylol	44·58	0·00365	44·4		44·4	
			88·5	88·5	88·7	
			132·3	126·1		128·5
			175·7	175·7	175	175
			218·5			208
			261·5	252·0		
			304			
			346			

Tabelle 6 (Fortsetzung).

	$\nu_0 \cdot 10^{-12}$	x	Ber.	Beob. Márton	Beob. Coblentz	Beob. Puccianti
p-Xylol	44·58	0·00365	44·4		43·4	
			88·5	88·5	88·7	
			132·2	124·0		128·5
			175·7	175·7	175	175
			218·5			213
			261·5	252·0		
			304			
			346			
Mesitylen	46·38	0·01482	45·7		43·7	
			90·0	90·0	88·1	
			133·0	126·8	127	
			174·5	174·5	176	
			214·7			
			253·5	252·0		
			291·0			
			327·0			
Fluorbenzol	49·68	0·01384	49·0			
			96·6	96·6		
			142·8	(127·8?)		
			187·7	187·7		
			231·2			
			273·3	263·5		
			314·0			
			353·4			
Chlorbenzol	49·68	0·01384	49·0		44·4	
			96·6	96·6	91·9	
			142·8	(127·8?)		
			187·7	187·7		
			231·2			
			273·3			
			314·0	300		
			353·4			
Propylaldehyd . . .	45·42	0·00571	45·2			
			89·8	89·8		
			133·9	131·5		
			177·5	183·0		
			220·6	220·6		
			263·2			
			305·2	300		
			346·8			

Derartige Oberschwingungen sind in der Literatur mehrfach beschrieben worden. Wohl als erster hat Coblentz[1]) solche gefunden, nachher haben Mandersloot[2]), Kemble[3]), Hettner[4]), Brinsmade

[1]) Invest. of infrared Spectra, Bd. I, S. 112.

[2]) Diss., Amsterdam 1914.

[3]) Phys. Rev. **8**, 701 (1916).

[4]) Ann. d. Phys. **55**, 494 (1918).

und Kemble[1]) und andere solche beschrieben. Vor vier Jahren gab Hettner[2]) eine schöne Zusammenstellung der bis dahin beobachteten Oberschwingungen, die aber immer an Gasen gemessen wurden. In neuester Zeit erschien eine Arbeit von Cl. Schaefer und Thomas[3]), sie haben Oberschwingungen bei *CO* festgestellt. Hierher gehören auch noch die Messungen von V. Henri und Frl. Honegger[4]) an Benzol.

In Tabelle 6 (S. 123—124) will ich versuchen, einige meiner Messungen in Form von solchen Oberschwingungen darzustellen. Wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich, handelt es sich dabei um Substanzen, die lediglich in flüssiger Form gemessen wurden. Einige wurden bereits früher von verschiedenen Autoren gemessen[5]).

Zu der Tabelle sei noch folgendes bemerkt: Die hier gegebene Darstellung macht keineswegs Anspruch auf Vollständigkeit. Die Grundschwingung selber konnte von mir nicht gemessen werden, aber Messungen von Coblentz haben mir Berechtigung gegeben zu extrapolieren[6]). Ich habe auch andere Möglichkeiten versucht, jedoch schmiegen sich unter allen Berechnungen die hier wiedergegebenen den Messungen am besten an.

In einem einzigen Falle, bei Chloroform (Tabelle 7, Fig. 10), habe ich mehrere Reihen berechnet, da hier bessere Messungen vorlagen. Hier habe ich auch mit Kombinationen versucht, einzelne Banden darzustellen. Im grossen und ganzen stimmen Berechnung und Messung ziemlich gut überein.

Nach Abschluss der vorliegenden Berechnungen sah ich erst eine kürzlich erschienene Arbeit von J. W. Ellis[7]), die sich ebenfalls mit diesem Thema beschäftigt. Der Autor weist bei manchen organischen Substanzen derartige Oberschwingungen nach, und seine Grundschwingungen liegen in Übereinstimmung mit meinen Berechnungen immer in der Gegend 6 bis 7 μ ($\nu_0 = 40 - 50 \cdot 10^{12}$). Er wählt für seine Messungen und Berechnungen verschiedene organische Substanzen, wie Baumwollsamenöl, Kerosen usw.; in einem einzigen Falle berechne ich dieselbe Substanz, wie er, nämlich Mesitylen. Seine Werte sind folgende:

[1]) Proc. Nat. Acad. Washington **3**, 420 (1918).

[2]) Zeitschr. f. Physik **1**, 345 (1920).

[3]) Zeitschr. f. Physik **12**, 330 (1923).

[4]) Journ. d. Phys., Sér. VI, T. III, 198 (1922).

[5]) Coblentz, loc. cit.; Puccianti, loc. cit.

[6]) Die Messungen von J. Lecomte (loc. cit.) ergeben auch dieselben Grundschwingungen.

[7]) Phys. Rev. **23**, 48; Journ. of the Opt. Soc. of Amer. **8**, 1 (1924).

Tabelle 7. Chloroform. $\nu_0' = 48{\cdot}8$. $x' = 0{\cdot}01947$. $\nu_0'' = 36{\cdot}25$. $x'' = 0{\cdot}00138$.

Beobachtet			Berechnet								
Coblentz	Ellis	Márton	ν'	ν''	Kombinationen						
					$\nu_1'+\nu''$	$\nu_2'+\nu''$	$\nu_3'+\nu''$	$\nu_4'+\nu''$	$\nu_5'+\nu''$	$\nu_6'+\nu''$	$\nu_7'+\nu''$
357				$\nu_{10}''=357{\cdot}5$							
			$\nu_8'=330$					324·1	328·2	330·8	331·2
310				$\nu_9''=322{\cdot}2$		309·5	317·9				
			$\gamma_7'=295$						292·3	294·7	
272·5				$\nu_8''=286{\cdot}8$		273·8	282·0	288·2			
	263·2	263·5	$\nu_6'=258{\cdot}5$		263·5						
250				$\nu_7''=251{\cdot}0$			246·1	252·3	256·2		
					227·8	237·9					
	216·0	220·6	$\nu_5'=220{\cdot}0$	$\nu_6''=215{\cdot}7$			210·2	216·2			
					191·9	202·0					
177·5	180·5	180·9	$\nu_4'=180{\cdot}0$	$\nu_5''=180{\cdot}0$			174·1				
	163·5				155·0	166·1					
			$\nu_3'=137{\cdot}9$	$\nu_4''=144{\cdot}1$							
126·0	123·5	126·1				130·0					
120·5					120·1						
109·0				$\nu_3''=108{\cdot}2$							
90·4		96·8	$\nu_2'=93{\cdot}8$								
					84·0						
79·0											
68·2		72·3		$\nu_2''=72{\cdot}3$							
53·5		55·5									
50·8											
44·1			$\nu_1'=47{\cdot}8$								
41·7											
36·2				$\nu_1''=36{\cdot}2$							

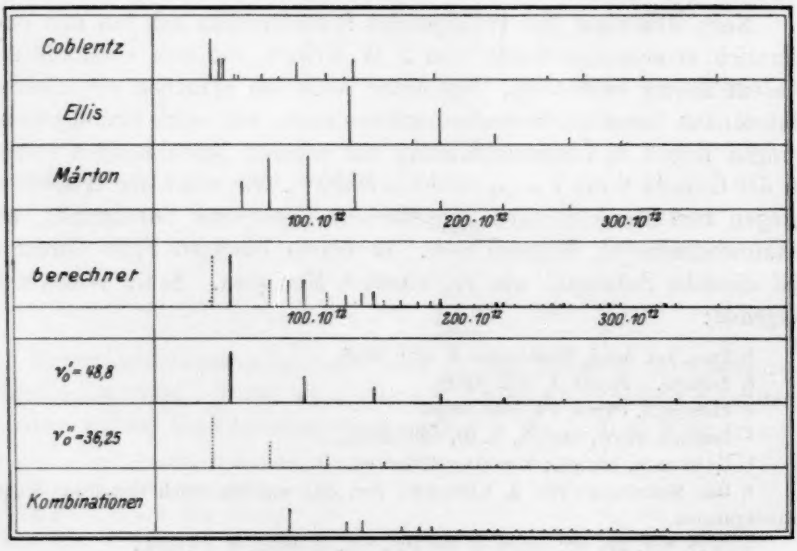

Fig. 10.

Tabelle 8. $\nu_0 = 45{\cdot}63$. $x = 0{\cdot}01197$.

I	II	III
$\nu_1 = 45{\cdot}08$		45·7
$\nu_2 = 89{\cdot}07$		90·0
$\nu_3 = 131{\cdot}98$	129·0	133·0
$\nu_4 = 173{\cdot}78$	175·9	174·5
$\nu_5 = 214{\cdot}50$	218·5	214·7
$\nu_6 = 254{\cdot}12$	254	253·5
$\nu_7 = 291{\cdot}31$	296	291·0
$\nu_8 = 330{\cdot}08$	327	327·0
$\nu_9 = 366{\cdot}43$	363	361·9
$\nu_{10} = 401{\cdot}68$	400	395·0

Spalte I ist von Ellis berechnet, Spalte II ist von Ellis gemessen, Spalte III ist von mir berechnet.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine experimentelle Anordnung zur Messung von ultraroten Absorptionsbandenspektren beschrieben. Die Präzision der Messungen wird näher erörtert.

2. Es wurden in dem Gebiete des kurzwelligen Ultraroten (vom Sichtbaren bis zu 4 bis 5 μ) Absorptionsmessungen ausgeführt, und zwar an folgenden Substanzen:

a) Hexan,
b) Cyclohexan und Homologe,
c) Benzol und Homologe,
d) einige aliphatische Aldehyde und Aceton,
e) Chloroform, Phosgen, Thiophosgen.

Über diese Messungen werden genaue Zahlenangaben und Figuren mitgeteilt.

3. Die so beschriebenen Absorptionsspektra werden im Zusammenhange mit der chemischen Konstitution der Substanzen besprochen. Es ergibt sich folgendes:

a) Der Ringschluss äussert sich sowohl durch Bandenverschiebung nach grösseren Wellenlängen, wie auch im Anwachsen der Intensitäten.

b) Homologe unterscheiden sich hauptsächlich in den Intensitäten der Banden, die Lagen bleiben fast dieselben. Charakteristisch ist nur eine Auseinanderschiebung der Hauptbanden beim Übergang von niederen zu höheren Homologen.

c) Ungesättigte Bindungen ergeben eine Wellenlängenverschiebung nach Violett.

4. Es wird versucht, mehrere der gemessenen Banden im Sinne der Theorie der Bandenspektra in Oberschwingungen einzureihen. Die Lage der Banden entspricht den anharmonischen Schwingungen der Moleküle; sie kann sehr genau nach der Formel $\nu_s = p\nu_0(1 - px)$ dargestellt werden. Für eine Anzahl von Substanzen sind die Werte von ν_0 und x angegeben und die berechneten Wellenlängen mit den beobachteten verglichen.

Die Arbeit wurde 1922 (Winter) bis 1924 (Sommer) in dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich ausgeführt. Es sei mir erlaubt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor V. Henri, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank für seine wohlwollende Anteilnahme und Ratschläge auszusprechen. Ebenso bin ich Frl. Dr. Stücklen und den Herren Dr. W. Kuhn, F. W. Klingstedt und M. C. Teves zu vielem Dank verpflichtet.

Zürich, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
April 1925.

Ein Versuch zur Herleitung der Adsorptionsisothermen.

Von

Alexander Gorbatschew.

(Eingegangen am 27. 4. 25.)

Zur Erklärung des Adsorptionsprozesses nehmen wir an, dass die gasförmigen oder die in Lösung befindlichen Moleküle vom Adsorbenten angezogen werden, d. h., dass an der Grenze der Phasen in bezug auf das Adsorptiv ein Kraftfeld entsteht, wobei wir voraussetzen, dass der Radius der Aktionssphäre der anziehenden Kräfte nicht den Durchmesser eines Moleküls übersteigt.

Da die folgenden Ausführungen nicht vollständig streng sind, so benutze ich der Anschaulichkeit wegen den Begriff der Kraftlinie. Dann wird das Potential des Feldes K (die Feldspannung) durch die Anzahl der auf die Einheit der Fläche entfallenden Kraftlinien bestimmt. Der Adsorptionsprozess selbst wird dann auf die Aufnahme von Kraftlinien durch die zu adsorbierenden Moleküle zurückgeführt, wobei der Zustand aller adsorbierten Moleküle der gleiche ist (d. h. auf jedes adsorbierte Molekül eine gleiche Kraftlinienanzahl kommt) und im allgemeinen von der adsorbierten Anzahl der Moleküle abhängt.

Für das weitere ist die Herleitung einiger Gleichungen notwendig, wobei zwischen den in Betracht kommenden Grössen nur die direkte oder indirekte Proportionalität angenommen wird.

Für die Konzentration des Adsorptivs in der Adsorptionsschicht ist immer die von 1 g des Adsorbenten adsorbierte Stoffmenge anzunehmen.

Da alle adsorbierten Moleküle sich im gleichen Zustand befinden, so nimmt beim Adsorptionsprozess ein jedes von den in einem gewissen Moment adsorbierten Molekülen so viel Kraftlinien auf, wieviel im gegebenen Moment auf jedes sich in der Adsorptionsschicht befindende Molekül kommen.

Infolgedessen ist die Änderung der Feldspannung dK im gegebenen Moment proportional der negativen Grösse des Produkts aus der Anzahl der Kraftlinien a, die im gegebenen Moment auf jedes Molekül

in der Adsorptionsschicht kommen, mit der Anzahl der im gegebenen Moment adsorbierten Moleküle dx:

$$dK = -nadx, \tag{1}$$

wo n der Proportionalitätsfaktor ist.

Um diese Gleichung integrieren zu können, muss a als Funktion von K oder x gegeben sein: $a = f(K,x)$.

Über die Beziehung zwischen a, K und x lassen sich nun je nach dem Charakter der Adsorption verschiedene mehr oder weniger wahrscheinliche Annahmen machen, wie folgt:

1. Den einfachsten Fall stellt die Adsorption durch kristallinische Körper dar, und es ist hier nicht von Belang, ob als adsorbierende Kräfte die Nebenvalenzen von Ionen oder Molekülen, welche von den Kristallgitterpunkten ausgehen, zu betrachten sind (Langmuir), oder ob die Kraft der Adsorptionszentren einen mehr physikalischen Charakter trägt (Eucken).

Diese Adsorptionszentren sind gleichmässig voneinander entfernt, und ausserdem ist nach Langmuir ihre Anzahl bedeutend geringer als die Anzahl der die Kristalloberfläche bildenden Moleküle, so dass wir für den einfachsten Adsorptionsfall durch eine solche Oberfläche wegen des relativ grossen Abstands der adsorbierenden Zentren voneinander folgendes annehmen können:

a) Wenn ein Molekül durch irgendein Adsorptionszentrum des Kristallgitters adsorbiert ist, so wird die adsorbierende Kraft der benachbarten Zentren dadurch nicht beeinflusst.

b) Jedes Adsorptionszentrum vermag nur ein Molekül[1]) festzuhalten, wobei das Kraftfeld des gegebenen Zentrums aufhört, eine weitere Wirkung auszuüben.

c) Alle Adsorptionszentren der Kristalloberfläche haben das gleiche Kraftfeld.

Aus diesen Annahmen folgt, dass die Kraftlinienanzahl, die von jedem zu adsorbierenden Molekül aufgenommen wird, konstant ist und nicht von der Konzentration abhängt, d. h. in der Gleichung $a = f(K, x)$ ist

$$a = \text{const.} \tag{2}$$

2. Doch in den meisten Fällen der Adsorption, z. B. bei amorphen und oft stark durch die Lösungsmittel solvatisierten Körpern, ist es nicht möglich, sich auf eine so einfache Annahme der Konstanz der Adsorptionsbindung zu beschränken.

---

[1]) A. Eucken, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 13 (1922).

Hier ist nach Reychler[1]) anzunehmen, dass die Bindungsphase Adsorptiv-Adsorbent keine konstante Zusammensetzung besitzt, d. h. die Bindungsenergie veränderlich und zwar eine Funktion der Konzentration des adsorbierten Stoffes ist.

In solch einem Falle wird für die Funktion $a = f(K,x)$ die Annahme am einfachsten sein, dass im Adsorptionsfelde analog dem Magnetfelde das Verhältnis der Spannung der freien Kraftlinien zur Spannung der durch irgendeinen vom Felde angezogenen Körper aufgenommenen Kraftlinien eine konstante Grösse ist.

Die Intensität der freien Kraftlinien ist gleich $\frac{K}{1-\varphi(x)}$, wo $\varphi(x)$ das Volum ist, das die adsorbierten Moleküle in der Volumeinheit der Adsorptionsschicht einnehmen. Die Intensität der beanspruchten Kraftlinien dagegen ist gleich derjenigen Anzahl der Kraftlinien a, die auf ein Molekül kommt. So erhalten wir:

$$\frac{K}{(1-\varphi(x))a} = N,$$

wo N eine Konstante ist.

Das Volum der adsorbierten Moleküle vernachlässigend, erhalten wir den einfacheren Ausdruck:

$$\frac{K}{a} = N_1. \tag{3}$$

3. Wenn wir in einigen Fällen dem Adsorptionsprozess eine chemische Erklärung zugrunde legen, so können wir annehmen, dass der Adsorptionsprozess durch Betätigung von Nebenvalenzen, von denen die einen stärker und die anderen schwächer sind, veranlasst wird. In dem Masse wie der Adsorptionsprozess fortschreitet und die stärkeren Valenzen verbraucht sind, werden die übrig gebliebenen schwächeren Valenzen vom Adsorptiv immer schwerer gebunden. Wenn die Valenzen aus Kraftlinien bestehen[2]), dann müssen wir bei Anwendung der Gleichung (3) annehmen, dass N_1 im Vorigen keine Konstante ist, sondern bei Zunahme des adsorbierten Stoffes x wächst.

Wenn wir direkte Proportionalität voraussetzen, so erhalten wir:

$$\frac{K}{a} = N_2 x. \tag{4}$$

Für die angeführte Interpretation ist es nicht wichtig, ob die Adsorptionsvalenzen von Anfang an in ihrer Kraft verschieden sind oder

[1]) Journ. d. Chim. Phys. **7**, 362 (1909); **8**, 10 (1910).

[2]) H. Kauffmann, Die Valenzlehre 1911, S. 334.

ob die Kraft der noch freien Valenzen durch die schon adsorbierten Moleküle geschwächt wird, und sie gründet sich auf die Annahme, dass die ersten Nebenvalenzen sich leichter betätigen als die folgenden, was mit der bekannten Tatsache übereinstimmt, dass die Angliederung der ersten Radikale durch das Molekül energischer vor sich geht, als die der folgenden, wie z. B. im Falle der Anlagerung von Hydratationswasser.

Im folgenden sei nun auf eine Beziehung hingewiesen, welche G. C. Schmidt[1]) für die Verteilung eines Stoffes im Gleichgewichte zwischen einer Lösung und einem Adsorbenten gefunden hat:

$$K_1 c O = K_2 x, \tag{5}$$

wo K_1 und K_2 die Wirkungskoeffizienten, O eine von der Grösse der Oberfläche abhängige Konstante, c die Konzentration in der Lösung und x die Konzentration des adsorbierten Stoffes darstellt.

Da G. C. Schmidt bei dieser Interpretation den Wirkungskoeffizienten K_1 und K_2 keine bestimmtere Bedeutung beilegt, und auch bei zwei weiteren Interpretationen seiner Formel[2]) die Formel (5) nicht mehr als solche herleitet, so sei weiter die Interpretation der Gleichung für das Gleichgewicht zwischen den Phasen angeführt, und zwar etwas abweichend von der Ausführung G. C. Schmidts, doch dieser nicht widersprechend.

Mögen in irgendeiner Phase Moleküle eines Stoffes verteilt sein. Die Molekülanzahl dx_1, welche die Phase in der Zeit dt verlassen, ist proportional der Konzentration dieser Moleküle in der gegebenen Phase. Wenn in der Phase auf diese Moleküle ein Kraftfeld wirkt, so kann nur derjenige Teil der Moleküle die Phase verlassen, bei dem die Geschwindigkeit hinreichend gross sein wird, um die Anziehungskraft zu überwinden. Die Anzahl der die Phase verlassenden Moleküle wird um so kleiner sein, je stärker das Feld der Phase ist, d. h., sie ist umgekehrt proportional der Kraft des Feldes der Phase, so dass wir setzen können:

$$\frac{dx_1}{dt} = M_1 \frac{c}{K_1},$$

wo c die Konzentration der Moleküle in der Phase, K_1 die Feldstärke der Phase, M_1 eine für das gegebene System konstante und von der Grenzoberfläche und dem Diffusionskoeffizienten abhängige Grösse ist.

Für eine beliebige andere Phase, in der ebensolche Moleküle verteilt sind, erhalten wir:

$$\frac{dx_2}{dt} = M_2 \frac{x}{K}.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 645 (1911).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 677 (1913).

Wenn beide Phasen sich im Gleichgewicht befinden, so haben wir:

$$Kc = \frac{M_2}{M_1} K_1 x.$$

Ist c die Konzentration des Stoffes in der Lösung, so kann man die die Moleküle in einer verdünnten Lösung zurückhaltende Kraft K_1 unabhängig von der Konzentration annehmen und es ergibt sich aus der letzten Gleichung:

$$Kc = Mx, \tag{6}$$

wo M eine von der Konzentration unabhängige Konstante ist.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, wie auf Grund der Gleichungen (1) und (6) und der Beziehungen (2), (3) und (4) eine Reihe von Gleichungen für die Adsorptionsisotherme herbeigeleitet werden kann.

1. Im Falle der Adsorption durch kristallinische Körper erhielten wir nach (2) $a = \text{const.}$, und wenn wir nun die Gleichung (1) integrieren, dann erhalten wir:

$$K = K_0 - nax \tag{7}$$

(bei $x = 0$ ist $K = K_0$).

Wird jetzt dieser Ausdruck in die Gleichung (6) eingesetzt, so wird

$$K_0 c - naxc = Mx \quad \text{oder} \quad K_0 c = x(M + nac)$$

und

$$x = \frac{K_0 c}{M + nac}$$

oder

$$x = \frac{\frac{K_0}{M} c}{1 + \frac{na}{M} c} = \frac{\alpha \cdot c}{1 + \beta c}, \tag{8}$$

wo $\alpha = \frac{K_0}{M}$ und $\beta = \frac{na}{M}$ ist.

Dies ist die Gleichung von Langmuir, welche seine Adsorptionsversuche durch kristallinische Flächen besser wiedergibt als die empirische Gleichung der Adsorptionsisotherme $\frac{x}{m} = \alpha c^{\frac{1}{p}}$.

Man kann auch annehmen, dass die Moleküle in das Innere des Kristalls eindringen, wie z. B. bei der Polarisation an metallischen Elektroden.

2. Wir wollen nun ganz allgemein den Fall betrachten, dass ein Kristallgitter verschiedene Moleküle adsorbiert. Da jedoch jedes Adsorptionszentrum des Gitters nur ein Molekül festhält, wobei das Kraftfeld dieses Zentrums vernichtet wird, so ist die Adsorption eines jeden

Moleküls mit der Aufnahme ein und derselben Anzahl Kraftlinien a verbunden.

Für die Adsorption verschiedener Arten von Molekülen nimmt die Gleichung (1) folgende Form an:

$$dK = -nadx - nady - nadz - \cdots, \tag{9}$$

wo x, y, z die Konzentrationen der adsorbierten Moleküle in der Adsorptionsschicht sind. Wenn diese Gleichung integriert wird, erhält man:

$$K = -nax - nay - naz - \cdots + K_0$$

oder

$$\frac{K}{na} + x + y + z + \cdots = \frac{K_0}{na}. \tag{10}$$

K ist die Kraft des Feldes und na ist die Anzahl der Kraftlinien, die auf jedes Molekül entfallen (n ist hier von den Masseinheiten von K und a abhängig; wenn sie dieselben sind, so ist $n = 1$), weshalb $\frac{K}{na}$ die Anzahl der noch freien Adsorptionszentren q ist. Bei

$$x + y + z + \cdots = 0$$

ist $K = K_0$ und $\frac{K_0}{na}$ ist gleich der Gesamtanzahl der Adsorptionszentren Q. Dann nimmt die Gleichung (10) folgende Form an:

$$q + x + y + z + \cdots = Q, \tag{11}$$

wo die Summe $x + y + z \cdots$ die Zahl der besetzten Adsorptionszentren darstellt.

Die Gleichung (11) ist analog gebaut der Gleichung von D. Reichinstein, betreffend das Verdrängungsprinzip[1]), das er nicht ausführt und als allgemeines Adsorptionsprinzip betrachtet.

In der Gleichung von Reichinstein haben x, y und z dieselbe Bedeutung wie in Gleichung (11), Q ist eine Konstante und q ist die Molekülanzahl des Adsorbenten in der Adsorptionsschicht, welche von den zu adsorbierenden Molekülen verdrängt werden können (die beiden letzten Buchstaben sind bei Reichinstein andere). In der Gleichung (11) dagegen ist q die Zahl der noch freien Zentren und drückt deshalb auch die Feldstärke aus.

Wenden wir die Gleichung (6) $Kc = Mx$ auf jeden sich verteilenden Stoff im einzelnen an, dann wird die Konstante M für jeden eine bestimmte Grösse sein.

Da K für den gegebenen Adsorptionsfall gleich $q \cdot n \cdot a$ ist, wo n und a konstant sind, so erhalten wir aus Gleichung (6):

$$qLc = x, \tag{12}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 122 (1923).

wo die Konstante L $\left(L = \frac{na}{M}\right)$ für jeden Stoff ihren speziellen Wert hat.

Bezeichnen wir die Konzentrationen der Stoffe in der Lösung, die denjenigen in der Adsorptionsschicht x, y, z entsprechen, mit e, f, g.

Setzen wir nun in die Gleichung (12) die entsprechenden Konzentrationen für jeden Stoff ein, so erhalten wir:

$$q L_1 e = x \qquad \text{(a)}$$

$$q L_2 f = y \qquad \text{(b)}$$

$$q L_3 g = z, \qquad \text{(c)}$$

oder

$$\frac{q}{x} = \frac{1}{L_1 e} \qquad \text{[aus (a)]}$$

$$\frac{y}{x} = \frac{L_2 f}{L_1 e} \qquad \text{[aus (a) und (b)]}$$

$$\frac{z}{x} = \frac{L_3 g}{L_1 e}. \qquad \text{[aus (a) und (c)]}$$

Wenn wir die drei letzten Gleichungen addieren und zur Summe noch die Gleichung $\frac{x}{x} = \frac{L_1 e}{L_1 e}$ hinzufügen (ein analoges Verfahren benutzt Reichinstein), so erhalten wir:

$$\frac{q + x + y + z + \cdots}{x} = \frac{1 + L_1 e + L_2 f + L_3 g + \cdots}{L_1 e},$$

und auf Grund der Gleichung (11):

$$x = \frac{L_1 Q e}{1 + L_1 e + L_2 f + L_3 g + \cdots}. \qquad (13)$$

Bei der Adsorption nur einer Molekülgattung geht diese Gleichung in die Gleichung von Langmuir (8) über, da L_1 und Q konstante Grössen sind:

$$x = \frac{L_1 Q e}{1 + L_1 e}.$$

Dieses war auf Grund der in beiden Fällen übereinstimmenden Herleitung zu erwarten. Die Gleichung (13) kann als eine Verallgemeinerung der Gleichung von Langmuir für die Adsorption durch kristallinische Flächen oder überhaupt für den Fall schwacher Adsorption, wo die Grösse a als konstant angenommen werden kann, betrachtet werden.

Die Gleichung (13) ist mit der Gleichung von D. Reichinstein identisch, doch ist sie von einigen Annahmen frei, welche Reichinstein für ihre Herleitung gemacht hat, und welchen man zuweilen schwer beistimmen kann, wie z. B. der Verdrängung des Adsorbenten

aus der Adsorptionsschicht oder dem Gleichgewicht zwischen den Konzentrationen der Moleküle des Adsorbenten in der Adsorptionsschicht und im Adsorbenten selbst. Dass die Gleichung von Reichinstein ihrem mechanischen Sinne nach der Gleichung von Langmuir analog ist, darauf hat schon Langmuir hingewiesen. Doch ist Reichinstein hiermit nicht einverstanden, und er behauptet, dass das Verdrängungsprinzip noch nicht mechanisch erklärbar sei, denn dazu sei es notwendig, die Zustandsgleichung der festen Körper zu kennen, woraus sich dann der Ausdruck für das Verdrängungsprinzip [1]) finden liesse.

3. Wollen wir nun die zweite Form der Funktion $a = f(K,x)$ benutzen:

$$a = \frac{K}{N_1} \tag{3}$$

und sie in die Gleichung (1) einsetzen, dann erhalten wir:

$$dK = -\frac{n}{N_1} K dx \quad \text{oder} \quad dK = -AKdx, \tag{14}$$

wo $A = \frac{n}{N_1}$ ist.

Die Gleichung (14) ist die Differentialgleichung von G. C. Schmidt, die er für die Abnahme der Kraft des Adsorptionsfeldes (des Wirkungskoeffizienten) annimmt. Wird diese Gleichung unter der Annahme integriert, dass bei $x = S$ (Sättigungswert) $K = K_0$ ist, so erhält man:

$$K = K_0 e^{A(S-x)}. \tag{15}$$

Diesen Ausdruck für K setzt G. C. Schmidt [2]) in die Gleichung (5) ein und erhält so seine Adsorptionsgleichung:

$$\left(\frac{a-x}{v}\right) S = K e^{A(S-x)} \cdot x, \tag{16}$$

wo $\frac{a-x}{v} = c$ ist, a die gesamte Stoffmenge, x die adsorbierte Stoffmenge und K, S und A Konstanten sind.

Aus Gleichung (6) und (15) folgt:

$$c = \frac{M}{K_0} \cdot e^{-A(S-x)} \cdot x. \tag{16a}$$

Die Gleichungen (16) und (16a) geben dieselbe Beziehung wieder.

Die obigen Darlegungen basieren auf der Gleichung (6) und ausserdem auf der Gleichung (1), welche in dem speziellen Fall der Funktion a gemäss (3), die Differentialgleichung von G. C. Schmidt ergibt.

---

[1]) Loc. cit., S. 120.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 645 (1911).

Hiernach ist die Herleitung analog derjenigen von G. C. Schmidt und ist nur allgemeiner gehalten als letztere.

4. A. M. Williams[1]) kommt auf einem verhältnismässig komplizierten Wege zu folgendem Ausdruck für die Adsorptionsisotherme:

$$\ln \frac{\alpha}{c} = A_0 - A_1 \alpha, \tag{17}$$

wo α die Konzentration des adsorbierten Stoffes und c die Gleichgewichtskonzentration ist. Diese Gleichung gibt die Adsorption der Gase bei niedrigem Druck besser wieder, als die Gleichung von Freundlich-Boedeker:

$$\frac{x}{m} = \alpha c^{\frac{1}{p}}.$$

Es ist nicht schwer zu zeigen, dass die etwas eigenartige Form (17) der Adsorptionsisotherme mathematisch einfach aus der Formel von G. C. Schmidt (16) abgeleitet werden kann.

Wird die Gleichung (16) logarithmiert, so erhalten wir:

$$\ln c + \ln S = \ln K + \ln x + AS - Ax$$

oder

$$\ln \frac{x}{c} = \ln S - \ln K - AS + Ax.$$

Da $x = \alpha$ ist und S, K und A Konstanten sind, so erhalten wir durch Einführung neuer Konstanten:

$$\ln \frac{S}{K} - AS = A_0 \quad \text{und} \quad A = -A_1$$

die Gleichung (17). Dasselbe liefert die Gleichung (16a):

$$\ln \frac{x}{c} = AS - \ln \frac{M}{K_0} - Ax, \text{ wo } AS - \ln \frac{M}{K_0} = A_0 \text{ und } A = A_1.$$

5. Wenden wir uns nun zur dritten Form der Funktion $a = f(K, x)$: $a = \frac{K}{N_2 x}$ (4), so führt sie, eingesetzt in (1), zur Gleichung:

$$dK = -n \frac{K}{N_2 x} dx.$$

Setzt man hier $\frac{n}{N_2} = N_3$ und integriert, so ist:

$$\ln K = \ln x^{-N_3} + \ln K_0.$$

Bei $x = 1$ ist $K = K_0$, d. h. K_0 ist die Kraft des Feldes, wenn die Zahl der adsorbierten Moleküle gleich ist der angenommenen Konzentrationseinheit, weshalb K_0 nicht immer eine reelle Grösse sein kann.

[1]) Proc. Roy. Soc. London A **96**, 287, 298 (1919).

Wenn man den ln abwirft, dann bekommt man:

$$K = \frac{K_0}{x^{N_3}} \tag{18}$$

und wenn man (18) in die Gleichung (6) einsetzt, dann erhält man:

$$\frac{K_0}{x^{N_3}} c = Mx \quad \text{und} \quad c = \frac{M}{K_0} x^{N_3+1} \quad \text{oder} \quad x = \alpha c^{\frac{1}{p}}, \tag{19}$$

wo $\alpha = \left(\frac{K_0}{M}\right)^{\frac{1}{N_3+1}}$ und $\frac{1}{p} = \frac{1}{N_3+1}$ ist, und wo c und x die Konzentrationen des Stoffes in der Lösung und auf dem Adsorbenten bedeuten. Die erhaltene Gleichung ist die experimentelle Formel für die Adsorptionsisotherme und zugleich die Gleichung von Freundlich-Boedeker.

6. Wir wollen uns nun mit der Ableitung der Gleichung von Freundlich-Kroeker befassen. Kroeker[1]) hat folgende Gleichung für die Adsorptionsisotherme vorgeschlagen:

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x}, \tag{20}$$

wo λ eine Konstante, v das Volum der Lösungsphase, a die gesamte Stoffmenge, x der adsorbierte Stoff und m die Masse des Adsorbenten ist. Nach H. Freundlich[2]) ist:

$$\lambda = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{-\frac{1}{n}}, \tag{21}$$

wo α und $\frac{1}{n}$ bestimmte Koeffizienten sind. Aus (20) und (21) folgt nun:

$$\frac{v}{m} \ln \frac{a}{a-x} = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{-\frac{1}{n}}. \tag{22}$$

Durch Reihenentwicklung und Abwerfen der Glieder zweiter und höherer Ordnung erhält H. Freundlich die Gleichung der Adsorptionsisotherme:

$$\frac{x}{m} = \alpha \left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{p}}, \tag{19a}$$

wo $\frac{1}{p} = 1 - \frac{1}{n}$, $\frac{a-x}{v} = c$ (die Endkonzentration der Lösung) und $\frac{x}{m}$ die von 1 g des Adsorbenten adsorbierte Stoffmenge ist.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, dass die Gleichung der Adsorptionsisotherme:

$$x = \alpha c^{\frac{1}{p}} \tag{19}$$

[1]) Diss., Berlin 1892. v wurde von H. Freundlich in die Gleichung eingeführt.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 395 (1907).

in einem gewissen Grenzfall umgekehrt die Gleichung (22) und somit auch die Formel von Freundlich-Kroeker (20) und die von Freundlich (21) ergibt.

Bezeichnen wir die Konzentrationen des auf dem Adsorbenten adsorbierten Stoffes x durch die gesamte Menge des adsorbierten Stoffes X und durch die Masse des Adsorbenten m, so gilt:

$$\frac{X}{m} = \alpha c^{\frac{1}{p}} \quad \text{oder} \quad X = \alpha m c^{\frac{1}{p}}. \tag{19a}$$

Differenzieren wir X nach m und c:

$$dX = \alpha c^{\frac{1}{p}} dm + \frac{\alpha}{p} m c^{\frac{1}{p}-1} dc,$$

bezeichnen wir $\alpha c^{\frac{1}{p}-1}$ durch γ, so erhalten wir:

$$dX = \gamma c dm + \frac{m}{p} \gamma dc. \tag{23}$$

Wenden wir die Gleichung (23) auf den Fall an, wo die Kapazität der Lösungsphase sehr gross ist im Vergleich zu der Kapazität des Adsorbenten, so dass eine minimale Konzentrationsänderung der Phase mit grosser Kapazität genügt, damit in der mit kleinerer schon die Gleichgewichtskonzentration erreicht wird.

In einem solchen Grenzfall darf man annehmen, dass die Konzentration der Lösung beim Adsorptionsprozess unverändert bleibt und weshalb in der Gleichung (23) das Differential nach c vernachlässigt werden darf. Die Gleichung (23) nimmt daher folgende Form an:

$$dX = \gamma c dm. \tag{24}$$

Doch in diesem Grenzfall, wo die Konzentration der Lösung bestrebt ist konstant zu bleiben, wird auch die Funktion $\gamma = \alpha c^{\frac{1}{p}-1}$ für die gegebene Anfangskonzentration zu einer bestimmten konstanten Grösse λ gleich $\alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{\frac{1}{p}-1}$ streben, wo $\frac{a}{v}$ die Anfangskonzentration bedeutet; also ist:

$$\lim_{dc \to 0} \gamma = \lambda = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{\frac{1}{p}-1}$$

und die Gleichung (24) kann nun folgendermassen ausgedrückt werden:

$$dX = \lambda \cdot c dm, \tag{24a}$$

wo λ eine Konstante ist.

Wenn sich das Gleichgewicht zwischen den Konzentrationen des Stoffes in der Lösung und auf dem Adsorbenten so herstellt, dass der

sich verteilende Stoff sich anfangs nur in der Lösung befindet und aus dieser erst vom Adsorbenten adsorbiert wird, so kann die Endkonzentration in der Lösung c auf folgende Weise ausgedrückt werden:

$$c = \frac{a - X}{v}.$$

Setzen wir diesen Ausdruck für c in die Differentialgleichung (24a) ein, so erhalten wir: $dX = \lambda \frac{a - X}{v} dm$

oder integriert: $\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a - X}$,

und da $\lambda = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{\frac{1}{p} - 1}$

ist, so erhalten wir folgende Gleichung:

$$\frac{v}{m} \ln \frac{a}{a - X} = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{\frac{1}{p} - 1} = \lambda, \tag{22}$$

wo $\frac{1}{p} - 1 = -\frac{1}{n}$ ist.

Somit haben wir die Freundlich-Kroekersche Formel

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a - X}$$

und die von Freundlich empirisch gefundene Bezieung:

$$\lambda = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{\frac{1}{p} - 1}$$

als Gleichung der Adsorptionsisotherme für den Grenzfall erhalten, wo eine minimale Konzentrationsänderung der einen Phase zur Einstellung des Gleichgewichts genügt.

7. Ferner sei auch noch die Gleichung von Lockemann und Paucke besprochen, welche folgende Formel für den Fall vollkommener Adsorption, d. h. wenn von dem Adsorbenten das ganze Adsorptiv adsorbiert wird [Totaladsorption[1]], ableiten:

$$m_T = K x^{\frac{1}{n}}, \tag{25}$$

wo m_T die hierfür notwendige Masse des Adsorbenten und x den adsorbierten Stoff (auch die Gesamtmenge des Adsorptivs) und K eine Konstante darstellt.

[1] Kolloidzeitschr. 8, 285 (1911).

Diese Gleichung kann auch aus der Gleichung:

$$\frac{v}{m} \ln \frac{y}{y-x} = \alpha \left(\frac{y}{v}\right)^{-\frac{1}{n}} \tag{22}$$

gefunden werden, wo y die Gesamtmenge des Stoffes und x die adsorbierte Stoffmenge für den Fall darstellt, dass die Menge des adsorbierten Stoffes x immer sehr gross ist und immer einen und denselben Bruchteil der Anfangsmenge y ausmacht[1]).

In betreff der Exponentialformel für die Adsorption

$$\frac{x}{m} = \alpha c^{\frac{1}{p}}$$

bemerken Lockemann und Paucke folgendes. Wenn hier die Gleichgewichtskonzentration $c = \frac{y-x}{v}$ durch die Anfangskonzentration $\frac{y}{v}$ ersetzt wird (bei ihnen a), was mit einer Veränderung von α und $\frac{1}{p}$ verbunden ist, die sie in diesem Falle mit γ und q bezeichnen, so kann man aus der auf diese Weise erhaltenen Formel:

$$\frac{x}{m} = \gamma a^{q}$$

eine der Gleichung (25) analoge Formel ableiten.

Es ist auch nicht schwer zu zeigen, dass die Gleichung:

$$m_T = K x^{\frac{1}{n}}$$

unter den gleichen Bedingungen, wie aus der Gleichung (22), auch aus dem Ausdruck (19a) abgeleitet werden kann.

Nehmen wir an, dass $\frac{y}{x} = P$ (wo P eine Konstante ist) oder $x(P-1) = y - x = c \cdot v$, so erhalten wir, indem wir den Ausdruck für c in die Gleichung (19a) einsetzen:

$$\frac{x}{m_T} = \alpha \left(\frac{P-1}{v}\right)^{\frac{1}{p}} x^{\frac{1}{p}} \quad \text{oder} \quad m_T = \left[\frac{1}{\alpha \left(\frac{P-1}{v}\right)^{\frac{1}{p}}}\right] x^{1-\frac{1}{p}} = K x^{\frac{1}{n}},$$

da ja $\frac{1}{n} = 1 - \frac{1}{p}$ ist.

8. Zuletzt sei noch darauf hingewiesen, dass die Gleichung (6) das Henrysche Absorptionsgesetz liefert. Wenn der Adsorptionsprozess nämlich in Gasen bei geringem Druck oder verdünnter Lösung vor

[1]) Freundlich, Kapillarchemie 1922, S. 240.

sich geht, in welchem Fall die Konzentration des Stoffes auf dem Adsorbenten klein ist, dann kann man annäherungsweise die Kraft des Adsorptionsfeldes K als konstant annehmen und dann ergibt die Gleichung (6) das Gesetz von Henry:

$$\frac{c}{x} = \frac{M}{K} = \text{const.} \qquad (26)$$

Diesen Übergang der Adsorptionsisotherme haben Fodor und Schönfeld[1]) und Abderhalden und Fodor[2]) für Lösung und A. Williams[3]) für Gase untersucht.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Interpretation der Formeln für die Adsorptionsisotherme von Langmuir (8), Reichinstein (13), Schmidt (16), Williams (17), Freundlich-Boedeker (19), Freundlich-Kroeker (20), Freundlich (21), Henry (26), Lockemann und Paucke (25) gegeben.

Herrn Prof. J. Narbutt spreche ich für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse und seine wertvollen Hinweise meinen besten Dank aus.

[1]) Kolloidzeitschr. **31**, 75 (1922).
[2]) Kolloidzeitschr. **28**, 49 (1920).
[3]) Proc. Roy. Soc. Edinburg **39**, 48 (1919).

Dorpat, Physik.-chem. Laboratorium der Universität.
März 1925.

Die fiktiven Lösungswärmen enantiotroper Modifikationen im Umwandlungspunkt.

Von

Ernst Cohen und H. L. Bredée.

(Eingegangen am 24. 4. 25.)

Einleitung.

1. In seinen „Recherches expérimentales et théoriques sur les Equilibres chimiques“ [1]) wies Le Chatelier seiner Zeit auf eine interessante Beziehung hin, die im Umwandlungspunkt enantiotroper Stoffe besteht. Bezeichnet man die beiden Modifikationen eines bestimmten Stoffes, welche bei der Umwandlungstemperatur T_0 miteinander im Gleichgewicht sind mit α und β, die Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit bei T_0 mit $\left(\frac{dc}{dT}\right)_\alpha$ bezw. mit $\left(\frac{dc}{dT}\right)_\beta$, die entsprechenden fiktiven Lösungswärmen mit Q_α und Q_β, so gilt nach Le Chatelier bei $T_0{}^\circ$:

$$\frac{\left(\frac{dc}{dT}\right)_\alpha}{\left(\frac{dc}{dT}\right)_\beta} = \frac{Q_\alpha}{Q_\beta}. \qquad (1)$$

Le Chatelier bemerkt hierzu: „Il serait intéressant de vérifier cette conséquence de la formule, qu'au point de transformation le rapport des tangentes est égal au rapport des chaleurs de dissolution:

$$\frac{\frac{dc}{dT}}{\frac{dc'}{dT}} = \frac{L}{L'}.“$$

Die experimentelle Prüfung dieses „Tangentengesetzes“, wurde erst vor kurzem seitens P. Mondain Monvals [2]) unternommen, wobei als Versuchsobjekte die Modifikationen des Ammoniumnitrats gewählt wur-

[1]) Paris 1888, S. 165.

[2]) Compt. rend. Paris **177**, 175 (1923); Thèses, Paris 1924; Ann. d. Chim. **3**, 72, 121 (1925).

den [die β-rhombische und α-rhombische, welche wir mit den Bezeichnungen Modifikation III und IV andeuten wollen, die sich bei 32·3° C. reversibel ineinander umwandeln[1])]. Mondain Monval leitet aus seinem experimentellen Material ab:

$$\frac{Q_\alpha}{Q_\beta} = 1{\cdot}15^8; \qquad \frac{\left(\frac{dc}{dT}\right)_\alpha}{\left(\frac{dc}{dT}\right)_\beta} = 1{\cdot}17.$$

Er bemerkt dazu: „Si nous rapprochons les valeurs de ces rapports nous voyons que l'écart qui existe entre elles est d'environ 1 %. Cet accord excellent tient évidemment en partie à une heureuse coïncidence. En égard de la difficulté des mesures et à la précision respective avec laquelle elles ont été effectuées, un écart de 4 à 5 % n'aurait rien que d'acceptable", während er sich am Schluss seiner Untersuchung in folgenden Worten äussert: „Les mesures que nous avons effectuées sur les modifications allotropiques du nitrate d'ammonium aux environs de 32° vérifient donc plus exactement qu'on ne pouvait l'espérer la loi du rapport des tangentes."

2. Wir können uns dieser Auffassung nicht anschliessen, denn die Übereinstimmung, die nach Mondain Monval auf Grund seiner Messungen zwischen Theorie und Versuch vorliegt, besteht tatsächlich nicht. Dieselbe scheint vorzuliegen, weil er aus seinem Versuchsmaterial beliebige Werte zur Berechnung heranzieht. Wir stehen hier wiederum einem Falle gegenüber, wie man demselben so häufig in der Literatur begegnet, falls es sich um die experimentelle Prüfung thermodynamischer Beziehungen handelt. Moesveld[2]) hat darauf bereits früher hingewiesen. Hier möchten wir nochmals betonen, wie wichtig es ist in Fällen, wo eine Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch nicht vorzuliegen scheint, der Ursache näher auf den Grund zu gehen, da eine solche Untersuchung zu dem Auffinden neuer Erscheinungen führen kann. So wurden z. B. gelegentlich unserer Untersuchungen über die Metastabilität der Materie[3]) neue Erscheinungen zutage gefördert, bzw. quantitativ studiert, indem wir die Abweichungen, welche bei Anwendung der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung auf die Umwandlung der Modifikationen IV und III des Ammoniumnitrats zwischen Theorie und Versuch vorzuliegen schienen, zum Ausgangspunkt neuer Untersuchungen wählten.

[1]) Ernst Cohen und J. Kooy, Zeitschr. f. physik. Chemie **109**, 81 (1924).
[2]) Diss. Utrecht 1918, S. 7.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **109**, 81; **113**, 145 (1924).

3. Da Cohen und Helderman[1]) in ihrer Untersuchung über die fiktiven Lösungswärmen der beiden genannten Modifikationen des Ammoniumnitrats die Kurve der intermediären Lösungswärmen genau ermittelt hatten, haben wir zur Prüfung der Le Chatelierschen Beziehung die Werte von $\left(\frac{dc}{dT}\right)_\alpha$ und $\left(\frac{dc}{dT}\right)_\beta$ bei der Umwandlungstemperatur (32·3° C.) möglichst genau bestimmt. Die folgenden Seiten enthalten die Beschreibung der diesbezüglichen Versuche und im Anschluss daran eine Besprechung der Mondain Monvalschen Arbeit.

A. Die verwendeten Materialien.

4. Das von uns verwendete Ammoniumnitrat war erhalten durch Umkristallisieren aus sorgfältigst destilliertem Wasser eines bereits reinen Handelsproduktes. In unserem Endprodukt liessen sich nach der in Krauch „Die Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit“[2]) beschriebenen Methode Verunreinigungen nicht nachweisen.

5. Auch mittels Löslichkeitsbestimmungen (nach dem weiter unten zu beschreibenden Verfahren) verschiedener Kristallisate überzeugten wir uns von der Reinheit unseres Materials. So lieferte bei 20·00° C. ein gewisses Kristallisat die Werte 65·24 und 65·24. Das Nächste die Werte 65·25, 65·24 und 65·26.

B. Die Löslichkeitsbestimmungen.

1. Allgemeines.

6. Die weit auseinander gehenden Werte, welche man in der Literatur für die Löslichkeit des Ammoniumnitrats bei derselben Temperatur findet, beweisen zur Genüge, wie schwer es hält, für dieses so äusserst lösliche Salz genaue Löslichkeitsbestimmungen auszuführen[3]). Wir haben dementsprechend viel Zeit auf diese Bestimmungen verwendet und es ist uns schliesslich gelungen die betreffenden Bestimmungen mit einer Genauigkeit von 0·02 bis 0·03 % durchzuführen. Dabei wurde das Lösungsgleichgewicht stets sowohl von höherer als von niedrigerer Temperatur aus erreicht. Grosse Genauigkeit war geboten, da es sich bei der Prüfung der Le Chatelierschen Beziehung um die Ermittlung von Differentialquotienten handelt, die gegen geringe Fehler in den bestimmten Werten der Löslichkeit sehr empfindlich sind. Sämtliche Löslichkeitsversuche wurden stets in triplo ausgeführt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 145 (1924).

[2]) Berlin 1896, 3. Aufl., S. 32.

[3]) Eine Übersicht findet sich bei Mondain Monval. Vgl. oben Fussnote 2 auf S. 143.

Die Wägungen (auf einer Bungeschen Wage, welche $^1/_{10}$ mg abzulesen gestattete) wurden auf das Vakuum reduziert. Die Gewichte waren nach dem bekannten Kohlrauschschen Verfahren geeicht worden. Unsere Thermometer verglichen wir mit einem Instrument (in $^1/_{10}$ Grade geteilt), welches von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg kontrolliert, und dessen Nullpunkt unverändert geblieben war. In unserm Thermostaten, in welchem durch Schütteln von Wasser mit überschüssigem Salz das Lösungsgleichgewicht hergestellt wurde, befand sich ein in $^1/_{100}$ Grad geteiltes Beckmann-Thermometer. Die Temperaturregulierung erfolgte mittels eines Regulators nach Ostwald, dessen Behälter etwa 500 ccm fasste. Wir füllten denselben mit Tetrachloräthan, einer Flüssigkeit, die über Toluol den Vorteil bietet, dass sie nicht brennbar ist, was beim Füllen besonders bequem ist.

Die Schüttelzeiten der Lösungen wählten wir von 4 bis 48 Stunden. Die Temperaturschwankungen des Thermostaten betrugen während kurzer Zeit 0·01°, bei 5° bzw. 10° höchstens 0·02°.

Zum Schütteln verwendeten wir die Akatenvorrichtung, welche bereits früher von Cohen und Bruins[1]) beschrieben wurde.

7. Zur Analyse der gesättigten Lösungen, bei der eine Verdampfung des Wassers bei der Probenahme aufs sorgfältigste zu vermeiden war, benutzten wir das von Cohen und Moesveld[2]) beschriebene Verfahren: Man ermittelte den Verlauf der Kurve, welche das spez. Volum wässeriger Ammoniumnitratlösungen als Funktion der Konzentration (bei einer bestimmten Temperatur) darstellt.

Man findet sodann die Konzentration der gesättigten Lösungen durch Bestimmung ihres spez. Volumens (bei der Temperatur, für welche die genannte Kurve ermittelt wurde) und Berechnung der Konzentration mittels der Gleichung, welche den Verlauf des spez. Volumens als Funktion der Konzentration darstellt.

8. Da der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit des Ammoniumnitrats ein sehr grosser ist, hat man darauf zu achten, dass das Pyknometer, in welchem man die betreffenden gesättigten Lösungen untersucht, in dem Thermostaten, in welchem die Sättigung erreicht wurde, ganz untergetaucht bleibt. Wir verweisen für Einzelheiten auf die Abhandlung von Ernst Cohen, Wilhelma A. T. de Meester und A. L. Th. Moesveld[3]) über den Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit von Stoffen, speziell § 11.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 43 (1918).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 482 (1920).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 321 (1924).

2. Bestimmung der Löslichkeit des Ammoniumnitrats IV.

9. Das Stabilitätsgebiet der Modifikation IV liegt[1]) zwischen — 16° und + 32·3° C. Unsere Bestimmungen wurden bei 0·00°, 5·00°, 10·00°, 15·00°, 20·00°, 25·00°, 30·00° und 32·3° C. vorgenommen.

Tatsächlich hätten wir zur Bestimmung der Konzentrationen der gesättigten Lösungen zwischen 0° und 32·3° die Gleichung benutzen können, welche Ernst Cohen, Helderman und Moesveld bereits früher[2]) für den Zusammenhang zwischen dem spez. Volumen und der Konzentration wässeriger Ammoniumnitratlösungen (bei 32·3°) festgelegt hatten:

$$(v_c)_{32\cdot3^\circ} = 1\cdot00507 - 0\cdot00392087\,c + 0\cdot0000051003\,c^2 - 0\cdot00000000566\,c^3. \quad (2)$$

Wir haben indes den Verlauf dieser Kurve nochmals ermittelt.

10. Zu diesem Zwecke stellten wir uns durch Wägen (in Flaschen, wie sie bei den Löslichkeitsbestimmungen verwendet wurden) Lösungen bekannter Konzentration dar. Das verwendete Salz war nach dem früher beschriebenen Verfahren scharf getrocknet worden[3]). Sodann ermittelten wir das spez. Volumen der betreffenden Lösungen bei 32·3° C. in der Art und Weise, wie in § 7 beschrieben wurde. Wir achteten besonders genau darauf, dass beim in Lösungbringen des Salzes jegliche Verdampfung vermieden wurde: wir erwärmten das Salz mit Wasser in den geschlossenen Fläschchen.

Die in dieser Weise erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Temperatur 32·3° C.

Konzentration in Gramm pro 100 g Lösung	Spez. Volumen gef. Cohen und Bredée	Spez. Volumen ber. nach Gleichung (3)	Spez. Volumen ber. nach Cohen, Helderman und Moesveld, Gleichung (2)
25·00	0·91012	0·91011	0·91015
34·99	0·87377	0·87375	0·87387
44·98	0·83829	0·83830	0·83850
54·98	0·80374	0·80372	0·80398
64·98	0·77003	0·77002	0·77028
70·65	0·75125	0·75129	0·75152

Mittels der Methode der kleinsten Quadrate findet man aus den Kolumnen 1 und 2 der Tabelle 1:

$$(v_c)_{32\cdot3^\circ} = 1\cdot00529 - 0\cdot00392915\,c + 0\cdot0000049640\,c^2 - 0\cdot00000000333\,c^3. \quad (3)$$

[1]) Ernst Cohen und J. Kooy, Zeitschr. f. physik. Chemie **109**, 81 (1924).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 135 (1924), speziell § 9.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 145 (1924); speziell § 12.

Beim Vergleich der zweiten und dritten Kolumne der Tabelle 1 ergibt sich, dass diese Gleichung die Beobachtungen gut darstellt. Wir weisen ferner darauf hin, dass die Konzentrationsdifferenzen, welche die Gleichungen (2) und (3) bei gegebenem spez. Volumen liefern, höchstens den Wert von 0·08 % erreichen.

11. Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen der Modifikation IV sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Nach der Methode der kleinsten Quadrate ergibt sich für $c_{IV} = f(t)$:

$$c_{IV} = 54{\cdot}241 + 0{\cdot}6106\,t - 0{\cdot}00297\,t^2 \ldots \quad (4)$$

Aus den Kolumnen 6, 7 und 8 der Tabelle 2 ersieht man, dass diese Gleichung die Beobachtungen gut darstellt.

Tabelle 2.

Löslichkeit des Ammoniumnitrats, Modifikation IV, in Wasser.

Temperatur in Grad	Schüttelzeit in Stunden	v_c gef.	v_c Mittel	Löslichkeit, Gramm Salz pro 100 g Lösung			
				c (gef. aus v_c)	c (gef. Mittel)	c (ber.)	c ber. − c gef.
	5½	0·80630		54·23			
0·00	4½	0·80627*	0·80629	54·24	54·23	54·24	+ 0·01
	4½	0·80630*		54·23			
	4	0·79605*		57·23			
5·00	5	0·79608	0·79605	57·22	57·23	57·22	− 0·01
	5	0·79603		57·24			
	4½	0·78656*		60·04			
10·00	5	0·78650	0·78651	60·06	60·05	60·05	± 0·00
	5½	0·78646		60·07			
	4½	0·77740*		62·77			
15·00	5½	0·77738	0·77741	62·77	62·76	62·73	− 0·03
	5½	0·77745		62·75			
	4	0·76917*		65·24			
	4	0·76916*		65·24			
20·00	24	0·76910	0·76914	65·26	65·24	65·27	+ 0·03
	4	0·76912*		65·25			
	48	0·76914		65·24			
	24	0·76123		67·63			
25·00	24	0·76118	0·76122	67·64	67·63	67·65	+ 0·02
	5	0·76125*		67·62			
	24	0·75375		69·90			
30·00	24	0·75377	0·75374	69·89	69·90	69·89	− 0·01
	5	0·75370*		69·91			
	24	0·75087		70·78			
32·00	24	0·75090	0·75090	70·77	70·77	70·74	− 0·03
	24	0·75092		70·76			

* Bedeutet, dass das Lösungsgleichgewicht von der Übersättigung her erreicht wurde.

3. Bestimmung der Löslichkeit des Ammoniumnitrats III.

12. Das Stabilitätsgebiet dieser Modifikation III liegt zwischen 32·3° und 84·2° C. Unsere Bestimmungen wurden bei 33·00°, 36·00°, 39·00°,

42·00°, 45·00° und 48·00° C. ausgeführt. Die Kurve, welche den Zusammenhang zwischen den spez. Voluminis von Ammoniumnitratlösungen und der Konzentration darstellt, haben wir bei 50·00° festgelegt, so dass auch diejenigen gesättigten Lösungen, die bei 48° hergestellt waren, niemals auskristallisieren konnten.

Die Gleichung der Kurve $(v_c)_{50\cdot00^\circ} = f(c)$ erhielten wir durch Bestimmung des spez. Volumens bei 50·00° von Lösungen, die bzw. 15, 25, 35, 45, 55, 65 und 75 % Salz enthielten (Summe = 100). Wir stellten dieselben her in der Weise, welche oben (§ 10) beschrieben wurde. Tabelle 3 enthält die Resultate der Bestimmungen des spez. Volumens.

Tabelle 3.

Spez. Volumen von Ammoniumnitrat-Lösungen verschiedener Konzentration. Temperatur 50·00° C.

Gewicht Salz in Gramm	Gew. Lösung in Gramm	Konzentration Gramm Salz pro 100 g Lösung	v_c gef.	v_c gef. Mittel	v_c ber.	v_c ber. — gef. · 10^5
5·1247	34·1904	14·99	0·95527	0·95525	0·95532	+ 7
5·1247	34·1904	14·99	0·95522			
10·8391	43·3554	25·00	0·91826	0·91828	0·91822	— 6
10·8391	43·3554	25·00	0·91830			
15·1917	43·4148	34·99	0·88206	0·88207	0·88192	— 15
15·1917	43·4148	34·99	0·88208			
19·9609	44·3810	44·98	0·84626	0·84630	0·84631	+ 1
19·9609	44·3810	44·98	0·84634			
24·9593	45·3964	54·98	0·81123	0·81122	0·81136	+ 14
24·9593	45·3964	54·98	0·81120			
28·4039	43·7149	64·98	0·77708	0·77710	0·77708	— 2
28·4039	43·7149	64·98	0·77712			
32·1572	42·8859	74·99	0·74346	0·74348	0·74341	— 7
32·1572	42·8859	74·99	0·74350			

Mittels der Methode der kleinsten Quadrate findet man:

$$(v_c)_{50\cdot00^\circ} = 1\cdot01227 - 0\cdot0038565\,c + 0\cdot000003855\,c^2 - 0\cdot00000000319\,c^3. \quad (5)$$

Dass diese Gleichung die Messungen gut beschreibt, ergibt sich aus den Kolumnen 5, 6 und 7 der Tabelle 3.

13. Wir kontrollierten die Gleichungen (3) und (5) noch folgenderweise: Man bestimmte das spez. Volumen der bei 32·3° gesättigten Lösung sowohl bei dieser Temperatur als auch bei 50·00° und leitete mittels der so erhaltenen Werte aus den Gleichungen (3) und (5) die Konzentration dieser Lösung ab.

So wurden gefunden aus den Bestimmungen des spez. Volumens bei 32·3° die Werte 70·87 und 70·88, während die Bestimmungen des

spez. Volumens bei 50·00° für die Konzentration der bei 32·3° gesättigten Lösung den Wert 70·87 und 70·86 lieferten.

14. Was nun die Löslichkeitsbestimmungen der Modifikation III betrifft, bemerken wir, dass dieselben in ganz derselben Weise ausgeführt wurden, wie die der Modifikation IV. Tabelle 4 enthält die Resultate. Nach der Methode der kleinsten Quadrate findet man für $c_{III} = f(t)$:

$$c_{III} = 57{\cdot}861 + 0{\cdot}4384\,t - 0{\cdot}00111\,t^2 \ldots \quad (6)$$

Aus den Kolumnen 6, 7 und 8 der Tabelle 4 ergibt sich, dass diese Gleichung die Messungen gut beschreibt.

Tabelle 4.

Löslichkeit des Ammoniumnitrats, Modifikation III in Wasser.

Temperatur in Grad	Schüttelzeit in Stunden	v_c gef.	v_c Mittel	Löslichkeit, Gramm Salz pro 100 g Lösung			
				c (gef. aus v_c)	c (gef. Mittel)	c (ber.)	c ber. — c gef.
	15	0·75638*		71·11			
33·00	18	0·75636	0·75636	71·12	71·12	71·12	± 0·00
	18	0·75635		71·12			
	12	0·75268*		72·22			
36·00	18	0·75272	0·75271	72·20	72·21	72·20	— 0·01
	18	0·75272		72·20			
	12	0·74915*		73·27			
39·00	18	0·74913	0·74914	73·28	73·27	73·27	± 0·00
	18	0·74913		73·28			
	12	0·74564*		74·32			
42·00	18	0·74563	0·74563	74·32	74·32	74·32	± 0·00
	18	0·74562		74·33			
	4	0·74222*		75·35			
45·00	5	0·74225	0·74223	75·34	75·34	75·34	± 0·00
	5	0·74223		75·34			
	12	0·73885*		76·36			
48·00	24	0·73887	0·73886	76·35	76·35	76·34	— 0·01
	24	0·73887		76·35			

* Bedeutet, dass das Lösungsgleichgewicht von der Übersättigung her erreicht wurde.

C. Berechnung der Umwandlungstemperatur.

15. Der Schnittpunkt der Kurven, welche von den Gleichungen (4) und (6) dargestellt werden, liefert uns die Umwandlungstemperatur

$$t = 32{\cdot}27°\ \text{C.}$$

Es liegt somit völlige Übereinstimmung vor zwischen diesem Ergebnis und der Tatsache, dass Cohen und Kooy[1]) die Umwandlungstemperatur

$$\text{IV} \rightleftarrows \text{III}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **109**, 81 (1924).

zu 32·3° C. ermittelt hatten. Wir bemerken hierzu, dass diesem Resultat nicht eine zu grosse Bedeutung beizumessen ist, da für $t = 31{\cdot}8°$ bzw. 32·8° die beiden Gleichungen nur eine Differenz in der Löslichkeit von 0·025 liefern, einen Wert, der innerhalb der Versuchsfehler fällt.

D. Berechnung von $\left(\frac{dc}{dT}\right)_{IV}$ und $\left(\frac{dc}{dT}\right)_{III}$ bei der Umwandlungstemperatur.

16. Bezeichnen wir die Werte $\left(\frac{dc}{dT}\right)_{\alpha}$ und $\left(\frac{dc}{dT}\right)_{\beta}$, bzw. Q_{α} und Q_{β} der Le Chatelierschen Beziehung in unserem Falle, wo es sich um die Modifikationen IV und III des Ammoniumnitrats handelt, mit $\left(\frac{dc}{dT}\right)_{IV}$ und $\left(\frac{dc}{dT}\right)_{III}$ bzw. mit Q_{IV} und Q_{III}, so finden wir aus Gleichung (4)

$$\left(\frac{dc}{dT}\right)_{IV} = 0{\cdot}4189 \frac{\text{Gewichtsprozent}}{\text{Grad}}$$

und aus Gleichung (6)

$$\left(\frac{dc}{dT}\right)_{III} = 0{\cdot}3668 \frac{\text{Gewichtsprozent}}{\text{Grad}}.$$

Somit $$\frac{\left(\frac{dc}{dT}\right)_{IV}}{\left(\frac{dc}{dT}\right)_{III}} = \frac{0{\cdot}4189}{0{\cdot}3668} = \mathbf{1{\cdot}14^2}.$$

E. Berechnung von $\frac{Q_{IV}}{Q_{III}}$ bei der Umwandlungstemperatur.

17. Von Ernst Cohen und W. D. Helderman[1]) wurde unter Benutzung eines elektrischen, adiabatischen Kalorimeters für die intermediäre Lösungswärme der Modifikationen IV und III bei deren Umwandlungstemperatur (32·3° C.) gefunden:

$$(Q_i)_{IV} = -5910 + 83{\cdot}057\, c - 0{\cdot}73476\, c^2 + 0{\cdot}00224\, c^3 \qquad (7)$$

und $$(Q_i)_{III} = -5510 + 83{\cdot}057\, c_1 - 0{\cdot}73476\, c_1^2 + 0{\cdot}00224\, c_1^3. \qquad (8)$$

In diesen Gleichungen bedeutet c bzw. c_1 die Konzentration einer Ammoniumnitratlösung (Summe = 100), in welche 1 Mol der betreffenden Modifikation in Lösung tritt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 145 (1924).

Bei der Umwandlungstemperatur[1]) ist $c = c_1 = 70{\cdot}93$. Die Gleichungen (7) und (8) liefern das Ergebnis:

$$Q_{IV} = -2917 \text{ Grammkalorien}$$
$$Q_{III} = -2517 \text{ Grammkalorien.}$$

Somit $$\frac{Q_{IV}}{Q_{III}} = \mathbf{1{\cdot}15^9}.$$

F. Prüfung der Le Chatelierschen Beziehung.

18. Während oben (§ 16) gefunden wurde:

$$\frac{\left(\frac{dc}{dT}\right)_{IV}}{\left(\frac{dc}{dT}\right)_{III}} = \mathbf{1{\cdot}14^2},$$

finden wir jetzt: $$\frac{Q_{IV}}{Q_{III}} = \mathbf{1{\cdot}15^9}.$$

Hiermit ist die Richtigkeit der genannten Beziehung experimentell geprüft.

G. Die Mondain Monvalsche Untersuchung.

19. Mondain Monval gibt als Resultat seiner Löslichkeitsbestimmungen folgende Werte (Tabelle 5).

Tabelle 5.

Löslichkeit des Ammoniumnitrats bei verschiedenen Temperaturen nach Mondain Monval.

Temperatur in Grad	Gramm NH_4NO_3 in 100 g Wasser	Molekulare Konzentration (Summe = 1)
26·7	215·0	0·3257
28·6	223·6	0·3344
29·4	227·1	0·3379
30·4	232·5	0·3431
30·8	234·5	0·3450
32·2	241·2	0·3515
32·9	244·4	0·3544
33·8	248·3	0·3581
35·3	255·6	0·3648
36·0	259·0	0·3679
39·2	274·5	0·3814

Mittels dieser experimentellen Werte, die als Schnittpunkt der Löslichkeitskurven der Modifikationen IV und III den Wert 31·8° liefern,

[1]) Wir nehmen hier 32·27° C., den Schnittpunkt der Löslichkeitskurven als Wert für die Umwandlungstemperatur.

berechnet Mondain Monval ohne nähere Erläuterung für das Verhältnis

$$\frac{\left(\frac{dc}{dT}\right)_{IV}}{\left(\frac{dc}{dT}\right)_{III}}$$

bei der genannten Temperatur den Wert 1·17.

Nun ergibt sich aber aus den Kolumnen 1 und 3 der Tabelle 5 mittels der Methode der kleinsten Quadrate:

$$c_{IV} = 0{\cdot}3354 + 0{\cdot}00472\,(t - 28{\cdot}8) \qquad (9)$$

und

$$c_{III} = 0{\cdot}3664 + 0{\cdot}00429\,(t - 35{\cdot}7). \qquad (10)$$

Dass diese Gleichungen die experimentellen Werte Mondain Monvals tatsächlich sehr genau darstellen, zeigt Tabelle 6.

Tabelle 6.

Temperatur in Grad	c gef.	c ber.	c ber.— c gef. $\cdot 10^4$
26·7	0·3257	0·3255	− 2
28·6	0·3344	0·3345	+ 1
29·4	0·3379	0·3382	+ 3
30·4	0·3431	0·3430	− 1
30·8	0·3450	0·3448	− 2
31·8	0·3500	0·3496	− 4
32·2	0·3515	0·3514	− 1
32·9	0·3544	0·3544	± 0
33·8	0·3581	0·3582	+ 1
35·3	0·3648	0·3647	− 1
36·0	0·3679	0·3677	− 2
39·2	0·3814	0·3815	+ 1

Der Schnittpunkt der Kurven (9) und (10) ist 31·8[5], während man mittels dieser Gleichungen findet:

$$\frac{\left(\frac{dc}{dT}\right)_{IV}}{\left(\frac{dc}{dT}\right)_{III}} = \frac{0{\cdot}00472}{0{\cdot}00429} = 1{\cdot}10$$

und nicht 1·17, welchen Wert Mondain Monval angibt.

20. Es erscheint uns überflüssig zu versuchen, die Ursache ausfindig zu machen, die zu einer so grossen Abweichung von dem von uns gefundenen Wert (1·14) führt. Nur sei bemerkt, dass Mondain Monval bei seinen sämtlichen Versuchen geringere Löslichkeitswerte findet als wir bei den entsprechenden Temperaturen. Da wir nun das Lösungsgleichgewicht stets von beiden Seiten aus erreichten und dabei zu identischen Werten gelangten, während Mondain Monval

in viel kürzeren Schüttelzeiten, während welchen die Temperatur nur während kurzer Zeit oberhalb der Gleichgewichtstemperatur gehalten wurde, das Gleichgewicht erreicht zu haben glaubt, liegt es auf der Hand anzunehmen, dass letzteres tatsächlich nicht der Fall gewesen ist. Aber auch die Art und Weise, in der Mondain Monval die gesättigten Lösungen zur Analyse vorbereitete (Abfiltrieren des überschüssigen Salzes durch einen vorgewärmten Trichter, wobei einem eventuellen Auskristallisieren nicht vorgebeugt wurde), kann zu zu niedrigen Werten geführt haben. Ausserdem war das von Mondain Monval untersuchte Temperaturintervall zu wenig ausgedehnt, als dass man den $\frac{dc}{dT}$-Werten grosses Zutrauen entgegenbringen könnte.

H. Die Bestimmung der fiktiven Lösungswärmen Q_{IV} und Q_{III}.

21. Nach unseren obigen Ausführungen glauben wir von einer Besprechung der Einzelheiten von Mondain Monvals Bestimmungen von Q_{IV} und Q_{III} absehen zu können. Inzwischen sei bemerkt, dass seine Versuche über die betreffenden intermediären Lösungswärmen der beiden Modifikationen zu wenig genau waren für das Ziel, das er sich gesteckt hatte. Cohen und Helderman ermittelten jene Grössen mittels einer sehr genauen kalorimetrischen Versuchsanordnung, die eine Genauigkeit von etwa 0·3% ergab. Wie unsere Tabellen 7 und 8 dartun, liegen zwischen den Messungen von Mondain Monval und denen von Cohen und Helderman nicht unbeträchtliche Differenzen vor. Mondain Monval berechnet schliesslich das gesuchte Verhältnis $\frac{Q_{IV}}{Q_{III}}$ mittels der von ihm gefundenen Werte

$$Q_{IV} = -2{\cdot}93 \quad \text{und} \quad Q_{III} = -2{\cdot}53,$$

während Cohen und Helderman fanden

$$Q_{IV} = -2{\cdot}91^7 \quad \text{und} \quad Q_{III} = -2{\cdot}51^7.$$

Zufälligerweise liefern sämtliche Messungen für das Verhältnis $\frac{Q_{IV}}{Q_{III}}$ den Wert 1·16.

22. Zusammenfassend ergibt sich somit aus den Mondain Monvalschen Versuchen:

$$\frac{\left(\frac{dc}{dT}\right)_{IV}}{\left(\frac{dc}{dT}\right)_{III}} = 1{\cdot}10 \quad \text{und} \quad \frac{Q_{IV}}{Q_{III}} = 1{\cdot}16.$$

Von einer befriedigenden Übereinstimmung ist hier nicht die Rede.

Tabelle 7.

Intermediäre Lösungswärmen des Ammoniumnitrats, Modifikation IV nach Mondain Monval und nach Cohen und Helderman bei 28° bzw. 32.3°.

Versuchs-Nr.	Anfangskonzentration in Gramm pro 100 g Lösung	Endkonzentration in Gramm pro 100 g Lösung	Mittlere Konzentration in Gramm pro 100 g Lösung	Intermediäre Lösungswärme in kg/Kal. pro Mol		Differenz in kg/Kal.
				Mondain Monval	Cohen und Helderman	
1	0	2·23	1·11	— 5·90	— 5·81[9]	+ 0·08
2	20	22·03	21·01	— 4·62	— 4·46[8]	+ 0·15
3	50	50·91	50·46	— 3·33	— 3·30[2]	+ 0·03
4	56·9	57·53	57·22	— 3·19	— 3·14[4]	+ 0·05
5	66·6	67·18	66·89	— 3·02	— 2·97[2]	+ 0·05

Tabelle 8.

Intermediäre Lösungswärmen des Ammoniumnitrats, Modifikation III nach Mondain Monval und nach Cohen und Helderman bei 36° bzw. 32.3°.

Versuchs-Nr.	Anfangskonzentration in Gramm pro 100 g Lösung	Endkonzentration in Gramm pro 100 g Lösung	Mittlere Konzentration in Gramm pro 100 g Lösung	Intermediäre Lösungswärme in kg/Kal. pro Mol		Differenz in kg/Kal.
				Mondain Monval	Cohen und Helderman	
1	0	2·57	1·28	— 5·35	— 5·40[5]	— 0·06
2	34·8	35·94	35·37	— 3·44	— 3·39[2]	+ 0·05
3	57·0	57·71	57·36	— 2·86	— 2·74[1]	+ 0·12
4	70·0	70·37	70·19	— 2·54	— 2·52[5]	— 0·01

Zusammenfassung.

Es wurde nachgewiesen, dass die experimentelle Prüfung des „Tangentengesetzes“ von Le Chatelier seitens Mondain Monvals ein unbefriedigendes Resultat geliefert hat infolge ungenügender Genauigkeit der ermittelten experimentellen Daten.

Durch Benutzung genauerer Methoden wurde eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch erzielt.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium.
April 1925.

Zusatz

zu der Veröffentlichung von H. Ulich:

Über die Messung sehr hoher Elektrolytwiderstände mit Hilfe der Kohlrauschschen Methode[1].

Von

H. Ulich.

(Eingegangen am 20. 6. 25.)

Wenn ich in meiner Notiz die Befürchtung aussprach (S. 382), dass die Verstärkungsmethode von Lorenz und Klauer in Händen von Ungeübten leicht zu einem Übersehen der Fehlerquellen und einer Überschätzung der Genauigkeit führen könne, so möchte ich zu dieser Bemerkung auf Anregung von Herrn Prof. Lorenz zur Vermeidung von Missverständnissen ausdrücklich hinzufügen, dass die gekennzeichneten Irrtümer anch bei der Verstärkungsmethode nur dann möglich sind, wenn dem mit ihr Arbeitenden die Tatsache unbekannt ist, dass ein schlechtes Minimum an einer falschen Stelle liegt.

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 377 (1925).

Über die fundamentalen Atomgewichte.

Berichtigung.

Von

E. Moles.

(Eingegangen am 18. 6. 25.)

In meiner unter dem gleichen Titel[1]) erschienenen Abhandlung habe ich angegeben, dass in den Arbeiten von W. A. Noyes über die Synthese des Wassers (S. 69) und von Noyes und Weber über die Synthese des Chlorwasserstoffs (S. 79) ein kleiner Fehler begangen sei, nämlich die Einführung einer verschiedenen Vakuumkorrektur für Messing- und Platingewichte. Dabei hatte ich angenommen, dass der Gewichtsatz nach der gewöhnlichen Richardsschen Methode kalibriert worden sei.

Wie mir Prof. Noyes freundlich mitgeteilt hat, wurden aber seine Messing- und Platingewichte unabhängig voneinander gegen ein Vakuumstandard kalibriert, so dass der von ihm eingeführte Korrektionsfaktor + 0·08 mg pro Gramm bei dem Platingewichte voll berechtigt ist. Somit fällt die von mir eingeführte Korrektion weg.

Gleichzeitig möchte ich bemerken, dass sich in meine Abhandlung ein paar kleine Rechenfehler eingeschlichen haben, nämlich in der Tabelle 6, Verhältnis $H : O$, wo es anstatt 0·125931 heissen soll 0·1259563 und in der Tabelle 8, Verhältnis $H : O$, wo der vierte Wert anstatt 0·1259996 heissen soll 0·1259937.

Werden die Atomgewichte von H, bzw. von Cl, mit den Originalzahlen neu berechnet, so bekommt man Resultate, die von den schon publizierten ganz wenig abweichen. Deswegen gebe ich hier unten nur die Mittelwerte.

Wassersynthese von W. A. Noyes.

Reihe	$H : O$	H-Atomgewicht	$H : H_2O$	H-Atomgewicht
II		1·00787		1·00789
III		1·00766		1·00773
V		1·00787		1·00788
Allgemeines Mittel:		1·00780		1·00783

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 61 (1925).

Die früher angegebenen Mittelwerte waren 1·00779 bzw. 1·00783, so dass das Endresultat für das Atomgewicht vom Wasserstoff identisch ist mit dem früher gegebenen

1·00777.

Synthese des *ClH* von Noyes und Weber.

Reihe	Verhältnis $Cl : H$	Verhältnis $ClH : H$
I	35·456	35·459
II	35·457	35·459

Allgemeines Mittel: $Cl = 35{\cdot}458$

anstatt des von mir früher angegebenen Wertes $Cl = 35{\cdot}459$. Diese Zahl passt noch besser in die endgültige Reihe (S. 83); als Mittel bleibt aber bestehen

$$Cl = 35{\cdot}458.$$

Ich benutze gern die Gelegenheit, um nochmals zu betonen, dass die Messungen von Noyes und von Noyes und Weber zu den genauesten und wertvollsten für die Atomgewichte vom *H* und *Cl* zu rechnen sind.

Madrid, Laboratorio de Investigaciones fisicas.
Juni 1925.

Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der „van't Hoff-Stiftung", zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „van't Hoff-Stiftung", gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften beruht, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem 1. März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Beurteilung der eingelaufenen Anfragen, sowie mit der Zuerteilung der Beträge beauftragt ist.

Die Kommission ist zur Zeit folgendermassen zusammengesetzt: A. F. Holleman, Vorsitzender; F. M. Jaeger; A. Smits; J. P. Wibaut, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die betreffenden Personen werden gebeten, einige Exemplare ihrer betreffenden Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, dass die betreffenden Untersuchungen mit Unterstützung der „van't Hoff-Stiftung" angestellt worden sind.

Die für das Jahr 1926 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr 1400 holländische Gulden. Bewerbungen sind, eingeschrieben per Post, mit detaillierter Angabe des Zwecks, zu welchem die Gelder (deren Betrag ausdrücklich anzugeben ist) benutzt werden sollen, und der Gründe, aus welchen die Betreffenden auf eine Unterstützung Anspruch machen, zu richten an: Het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het „van't Hoff-fonds", Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam.

Die Bewerbungen müssen vor dem 1. November 1925 eingelaufen sein und in lateinischen Buchstaben geschrieben werden.

Die Kommission der „van't Hoff-Stiftung"
A. F. Holleman, Vorsitzender.
J. P. Wibaut, Schriftführer.

Amsterdam, Juni 1925.

Bücherschau.

Moderne Metallkunde von J. Czochralski. XIII + 292 Seiten mit 298 Figuren im Text. Julius Springer, Berlin 1924. Preis geb. 12 M.

In 15jähriger technisch-wissenschaftlicher Tätigkeit hat Verfasser eine Reihe von Untersuchungen veröffentlicht, die für die gegenwärtige Entwicklung der Metallographie mit richtunggebend geworden sind. Das vorliegende Werk gibt im wesentlichen eine Zusammenfassung und Verknüpfung dieser Arbeiten, die sich hauptsächlich mit dem Gefügeaufbau der Metalle in Abhängigkeit von den Giessbedingungen, der Kaltverformung und der Wärmebehandlung beschäftigen. Der Titel „Moderne Metallkunde" entspricht dem Umstande, dass die Veränderung der Struktur und der Eigenschaften bei der Kaltverformung und Rekristallisation heute im Mittelpunkt des metallkundlichen Interesses stehen. Die vielumstrittene „Verlagerungshypothese" des Verfassers über das Wesen dieser Vorgänge wird dementsprechend an Hand einer grossen Zahl metallographischer und röntgenographischer Aufnahmen verfochten.

Das Werk zeichnet sich in erster Linie durch die hervorragenden, ja einzigartigen metallographischen Aufnahmen aus, die die Gesetzmässigkeiten der besprochenen Erscheinungen in treffender Weise veranschaulichen und für das hohe experimentelle Geschick des Verfassers zeugen. Die Abschnitte über die Ätzerscheinungen und Ätzverfahren und den Gefügeaufbau und seine Bedeutung für den Giessereibetrieb sind auch textlich ausgezeichnet und klar. Sehr schön ist fernerhin auch die Darstellung der Rekristallisationsverhältnisse.

In den übrigen Abschnitten hat Verfasser jedoch die gesicherten Ergebnisse des Experiments von seiner Auffassung über das Wesen der Vorgänge nicht scharf getrennt. Für den Eingeweihten wird der Wert des Werkes dadurch wenig berührt. Für denjenigen jedoch, der sich in die zum Teil zum erstenmal in systematischem Zusammenhange beschriebenen Erscheinungen einarbeiten will, wird dieses Bestreben durch die Darstellungsweise des Verfassers, schon die experimentellen Ergebnisse subjektiv wiederzugeben, erschwert.

Der Verfasser hat sich bemüht, die metallographischen Erscheinungen im Zusammenhange mit den heutigen Erkenntnissen der Kristallphysik und der Mechanik darzustellen. Diese schwierige Aufgabe ist ihm jedoch nur unvollkommen gelungen. Vieles erscheint nicht fehlerfrei. Manches — wie die Darstellung der Ergebnisse der Röntgenforschung über den Einfluss der Kaltverformung auf die Gitterstruktur und die Auffassung vom Verformungsmechanismus von Kristallen — steht im Widerspruch zu den Ansichten aller anderen Forscher.

Das Werk ist von grossem Wert für jeden, der experimentelle Metallographie betreibt.

G. Sachs.